

Semestre 4
Filière SMC

Sujet des examen

Clubnajah2013@gmail.com
www.clubnajah.blogspot.com
www.facebook.com/succes.club

Année universitaire : 2014/2015

Module de Thermodynamique & Cinétique
Examen de Thermodynamique Chimique

Session de rattrapage
(Durée 2H)

On admettra que les phases gazeuses suivent le comportement du gaz parfait.

On prendra : $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ torrs} = 101325 \text{ Pa}$

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Exercice: (4 points)

On considère, à 25 °C, une masse $m=500 \text{ g}$ d'une solution S d'acétone $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (noté 1) et de chloroforme CHCl_3 (noté 2) telle que la fraction molaire en acétone soit $x_1 = 0,531$.

Dans cette solution, les volumes molaires partiels sont :

$$\bar{V}_1 = 74,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \bar{V}_2 = 80,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les volumes molaires des constituants purs sont :

$$\bar{V}_1^{\circ} = 73,98 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \bar{V}_2^{\circ} = 80,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Déterminer le volume de la solution S,
- Quels volumes d'acétone et de chloroforme a-t-il fallu mélanger pour préparer la solution S ?

Problème : (16 points)

Pour les laboratoires, le dichlore (Cl_2) est commercialisé en bouteilles métalliques de différentes capacités.

La pression de vapeur saturante P_{sat} de Cl_2 varie en fonction de la température selon la relation:

$$\ln P_{\text{sat}} (\text{atm}) = -\frac{2451,45}{T(K)} + 10,25 \quad \text{"Ln" désigne le logarithme népérien}$$

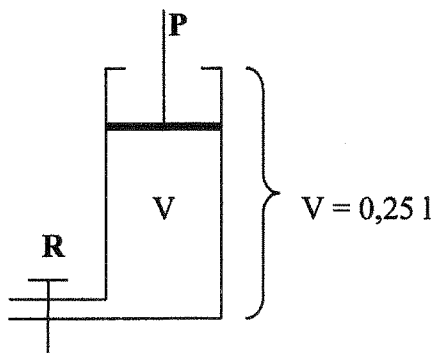
1°) On considère une bouteille de 0,44 litres contenant 450 g de dichlore.

- Quelle est la pression du gaz Cl_2 à l'intérieur de la bouteille à la température de 20°C ?
- Y a-t-il une phase liquide dans la bouteille ? si oui, calculer sa masse.

2°) Quelle serait la pression à l'intérieur de la bouteille si celle-ci était portée accidentellement à la température de 100°C ?

3°) Une expérience menée dans un laboratoire nécessite l'utilisation de dichlore à l'état liquide : comment peut-on obtenir du dichlore liquide sous la pression atmosphérique normale ? Jusqu'à quelle température faudrait-il refroidir le gaz ?

4°) Pour cette expérience, on utilise un réacteur R muni d'un piston P (figure ci-dessous). Le réacteur de volume total $V = 0,25$ litres est initialement rempli d'air sous la pression de 1 atm à la température de 20°C . On introduit ensuite dans ce réacteur, en utilisant la bouteille comme source, une quantité de dichlore telle que la pression totale à l'intérieur atteigne la valeur de 5 atm à la température de 20°C .



- a- Déterminer la composition, en fraction molaire, du mélange gazeux (air, dichlore) ainsi obtenu.
- b- Montrer que pour obtenir une masse de 1,42 g de dichlore liquide à l'intérieur du réacteur, il faut refroidir celui-ci à une température de -20°C .
- c- Quelle à cette température, la pression totale à l'intérieur du réacteur ?
- d- Déterminer la densité par rapport à l'air du mélange gazeux.

5°) Une autre façon d'obtenir du dichlore à l'état liquide est de comprimer le mélange gazeux contenu dans le réacteur à l'aide du piston P.

- a- Le réacteur possédant une section de 25 cm^2 , de quelle hauteur faut-il abaisser le piston pour obtenir la même masse de dichlore à l'état liquide (1,42 g), la température étant maintenue constante à 20°C .
- b- Déterminer dans ce cas la pression totale à l'intérieur du réacteur.
- c- Quelle est la densité du mélange gazeux dans ces nouvelles conditions ?

Donnée :

- Cl_2 : 71 g.mol^{-1}

Module de Thermodynamique & Cinétique
Examen de Thermodynamique Chimique
(Durée 2H)

On admettra que les phases gazeuses suivent le comportement du gaz parfait.

On prendra : $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ torrs} = 101325 \text{ Pa}$

Problème n°1 : Etude d'un corps pur (10 points)

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Données :

Butane :

- Chaleur latente de vaporisation sous 1 atm : $L_{\text{vap}} = 24 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Température d'ébullition normale sous $P_o = 1 \text{ atm}$: $T_{\text{eb}} = -0,5^{\circ}C$
- Masse volumique du butane liquide $\rho_l = 0,579 \text{ g.cm}^{-3}$ à $20^{\circ}C$

Eau: $\ln P_{\text{sat}} (\text{torrs}) = -5285/T + 20,9$ où « \ln » désigne le logarithme népérien

1°) En utilisant les hypothèses habituelles, permettant d'intégrer l'équation de Clapeyron, établir, sous une forme numérique, l'équation donnant la variation de la pression de vapeur saturante, P_{sat} (atm) du butane en fonction de la température. On supposera que l'enthalpie de vaporisation du butane est indépendante de la température.

2°) On considère une bouteille neuve de butane, cylindrique (hauteur = 36 cm; diamètre=30,6cm) et contenant 12 kg de butane à la température de $20^{\circ}C$.

- Montrer qu'il existe une phase liquide et une phase vapeur à l'intérieur de la bouteille.
- Quelle est la valeur de la pression à l'intérieur de la bouteille?
- Déterminer les masses et les volumes des phases en présence. En déduire le pourcentage occupé par le liquide.

3°) La combustion complète du butane dans l'air conduit à la formation exclusive de gaz carbonique (non condensable à $20^{\circ}C$) et d'eau. On introduit dans un ballon de 1 litre (initialement vide) à la température de $20^{\circ}C$, une masse de 116 mg de butane, puis de l'air sous la pression partielle P_{air} . On déclenche alors la réaction de combustion. A la fin de la réaction on laisse la température revenir à $20^{\circ}C$.

- Calculer la valeur minimale de P_{air} pour que la réaction de combustion soit complète.
- Le ballon a été rempli jusqu'à ce que $P_{\text{air}} = 2 \text{ atm}$. Y-a-t-il de l'eau liquide dans le ballon à la fin, et si oui, quelle masse ? Déterminer la composition du mélange obtenu.

Problème n°2 : Etude d'un mélange idéal (10 points)

On considère un mélange liquide idéal de deux constituants A et B à la température T. On désigne par x_A^l la fraction molaire du constituant A dans ce mélange.

Soit P_A la pression partielle du constituant A dans la phase vapeur en équilibre avec le mélange liquide à cette température. Soit P_A° la pression de vapeur saturante du constituant A à la température T.

1°) En prenant comme référence le constituant A pur à la température T et sous la pression $P_0 = 1 \text{ atm}$, écrire l'expression des potentiels chimiques du constituant A :

- a) dans le mélange liquide,
- b) dans la phase vapeur.

2°) En utilisant la condition d'équilibre pour ce constituant, établir la relation liant P_A , P_A° et x_A^l . Cette relation constitue la loi de Raoult.

3°) En utilisant cette relation, établir l'équation de la courbe d'ébullition $P = f(x_B^l)$ et celle de la courbe de rosée $P = f(x_B^v)$. Tracer schématiquement le diagramme isotherme correspondant.

4°) A 25°C , la pression de vapeur saturante du benzène vaut $P_A^\circ = 12670 \text{ Pa}$. On dissout, à 25°C , une masse $m_B = 1,2 \text{ g}$ d'un corps B non volatil dans une masse $m_A = 20 \text{ g}$ de benzène. La pression du benzène dans la phase vapeur est alors $P_A = 12345 \text{ Pa}$. Déterminer la masse molaire M_B du composé B.

5°) On réalise, à 25°C , un mélange liquide équimassique (même masse de chaque liquide) de benzène (noté A) et de toluène (noté B). Ce mélange peut être considéré comme idéal.

A cette température la pression de vapeur saturante du toluène est $P_B^\circ = 28 \text{ torrs}$.

- a) Déterminer la composition (x_A^l et x_B^l) de la phase liquide et (x_A^v et x_B^v) de la phase vapeur en équilibre.
- b) Montrer que $x_A^v > x_A^l$ et ce pour tout mélange liquide (A+B).

Benzène (C_6H_6) : 78 g.mol^{-1}

Toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$) : 92 g.mol^{-1}

----- Bonne chance

Module de Thermodynamique & Cinétique
Examen de Thermodynamique Chimique
(Durée 2H))

On admettra que les phases gazeuses suivent le comportement du gaz parfait.

On prendra : $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ torrs} = 101325 \text{ Pa}$

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

I- L'acétylène corps pur (8 points)

L'acétylène C_2H_2 est utilisé dans de nombreuses synthèses organiques telles que celle de l'acide acétique ou de composés insaturés servant à fabriquer des polymères. Brulé en présence d'oxygène, il permet d'obtenir des températures de l'ordre de 3000K dans les chalumeaux oxyacétyléniques.

Les coordonnées du point triple de C_2H_2 sont égales à 192,6 K et 1,26 atm.

A 180K, sa pression de sublimation est égale à 0,48 atm.

A 210K, sa pression de vaporisation est égale à 3,00 atm.

1°) En admettant que l'équation de Clapeyron puisse être simplifiée et intégrée en utilisant les trois hypothèses classiques, calculer:

- a) La chaleur latente de sublimation ΔH_s de C_2H_2 en kJ.mol^{-1} .
- b) La température à laquelle la pression de sublimation de C_2H_2 est égale à 1 atm.
- c) La chaleur latente de vaporisation ΔH_v de C_2H_2 en kJ.mol^{-1} .
- d) La pression de vapeur saturante (en atm) de C_2H_2 à 200 K.

2°) Tracer schématiquement le diagramme du corps pur C_2H_2 (coordonnées T, P) en mentionnant tous les points donnés ou calculés précédemment. Ajouter sur le diagramme le point critique (308,3 K, 61 atm).

II- Conditionnement éventuel de l'acétylène en bouteille métallique (4 points)

Etant donné les constantes critiques de C_2H_2 , ce gaz pourrait être livré en bouteille métallique, sous forme partiellement liquéfié.

Les masses volumiques de liquide et vapeur en équilibre à 290 K étant respectivement égales à 411 kg.m^{-3} et $73,2 \text{ kg.m}^{-3}$.

1°) Quel serait le volume occupé par le liquide dans une bouteille de 40 litres dans laquelle on introduit 6 kg de C_2H_2 à cette température ?

2°) Quelle est la pression à l'intérieure de la bouteille ?

III- Conditionnement réel de l'acétylène (8 points)

En réalité il est très dangereux de stocker et d'utiliser C_2H_2 sous pression trop élevée à cause de son instabilité et de son inflammabilité. C'est pourquoi on conditionne C_2H_2 en bouteille métallique dans laquelle on a préalablement introduit un solvant liquide tel que l'acétone CH_3COCH_3 .

L'acétylène est ensuite dissous dans l'acétone en quantité telle que la pression de gaz dans l'espace laissé libre par le solvant saturé de C_2H_2 , n'excède pas 20 atm.

Bien que les solutions liquides d'acétone (constituant A) et d'acétylène (constituant B) ne soient pas idéales et que les vapeurs ne se comportent pas comme des gaz parfaits dans de telles conditions, nous considérons cependant dans cette partie que tel est le cas.

1°) A 290 K la pression de vapeur saturante de l'acétone P_A° est égale à 0,2 atm et celle de C_2H_2 P_B° est de 40 atm.

a) Quel est le composé le plus volatil ?

b) Calculer pour les pressions totales égales à 18 atm, 5 atm et 1 atm, les compositions des phases liquides x_B^l et vapeur x_B^v en équilibre à 290 K, en fractions molaires de C_2H_2 .

c) Montrer que $x_B^v > x_B^l$ et ce pour tout mélange liquide (A+B).

2°) Tracer schématiquement le diagramme binaire isotherme correspondant. Indiquer les courbes d'ébullition et de rosée et les phases présentes dans chaque domaine.

3°) La masse volumique de l'acétone est égale à 790 kg.m^{-3} à 290 K. Quel volume d'acétone (en litres) faut-il utiliser pour dissoudre 6 kg de C_2H_2 sous une pression totale de 18 atm ?

4°) Pourquoi ne faut-il pas utiliser la bouteille lorsque la pression totale est inférieure à 5 atmosphères ?

5°) Pourquoi ne faut-il pas utiliser la bouteille en position couchée ?

Module de Thermodynamique & Cinétique
Epreuve de Thermodynamique Chimique
Durée 2H

Toutes les vapeurs seront considérées comme un gaz parfait.

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torrs} = 101325 \text{ Pa}$$

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Problème:

Partie A : Etude de l'équilibre liquide \leftrightarrow vapeur de l'eau pure :

1°) La pression de vapeur d'eau au-dessus de l'eau liquide est de 9,21 torrs à 10°C et 233,7 torrs à 70°C.

- Rappeler les hypothèses qui, appliquées à l'équation de Clapeyron pour l'équilibre de vaporisation, permettent de conclure que la représentation de $\ln P$ en fonction de $1/T$ est une droite.
- Etablir alors l'équation de la courbe de vaporisation de l'eau, sous la forme :

$$\ln P(\text{atm}) = \frac{A}{T(K)} + B \quad \text{« Ln » étant le logarithme népérien}$$

- En déduire l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ et l'entropie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}} S^\circ$ de l'eau.
- Vérifier la validité de l'équation de la courbe de vaporisation en déterminant la température d'ébullition normale de l'eau.

2°) La relation suivante donne la pression atmosphérique P (en atmosphères) en fonction de l'altitude z (en kilomètres) :

$$\log_{10} P = 5,26 \log_{10} (1 - 0,0226z)$$

Estimer la température d'ébullition de l'eau au sommet de Toubkal ($z = 4167 \text{ m}$).

3°) Calculer la température d'ébullition de l'eau dans une cocotte-minute dont la soupape pèse 50 grammes et dont l'orifice d'échappement de la vapeur a un diamètre de 3 mm. La pression extérieure étant égale à une atmosphère.

Donnée : $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$

Partie B : Etude du mélange eau-glycol.

Le mélange eau-glycol peut être utilisé comme un antigel dans les circuits de refroidissement des automobiles. Dans cette partie on se propose de préparer un mélange antigel pour protéger le circuit de refroidissement du moteur, en hiver, lorsque la température baisse en dessous du 0°C. La pression est constante et égale à 1 atm.

Pour alléger les expressions, on notera l'eau le constituant (1) et le glycol le constituant (2).

1°) L'eau et le glycol forment, à l'état liquide, une solution idéale et ne sont pas miscibles à l'état solide.

- a) Donner les expressions des potentiels chimiques des deux constituants du mélange antigél dans la phase liquide et dans la phase solide.
- b) Soient $\Delta_{fus}H_1^\circ$ et T_1° l'enthalpie et la température de fusion de l'eau pure. Etablir l'expression donnant la fraction molaire du glycol dans le mélange antigél en fonction de $\Delta_{fus}H_1^\circ$, T_1° et la température T d'apparition des cristaux de glace lors du refroidissement du mélange (1 + 2).

On utilisera, tout particulièrement, la condition d'équilibre entre la phase solide et la phase liquide du constituant (1).

2°) Sachant que l'on veut préserver le circuit de refroidissement jusqu'à une température de -20°C , calculer la fraction molaire du glycol que doit contenir un mélange eau-glycol pour que l'eau ne gèle pas jusqu'à cette température.

3°) La masse volumique du glycol vaut $1,11 \text{ g.cm}^{-3}$, celle de l'eau liquide $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$, ces valeurs varient peu avec la température. Le système de refroidissement a un volume total de 6,5 litres. Quel volume de glycol faudra-t-il introduire dans le circuit ?

4°) Jusqu'à quelle température pourrait-on protéger le circuit de refroidissement avec un mélange antigél de fraction molaire 0,10 en glycol.

5°) Montrer que, dans les conditions précédentes, pour une solution diluée du composé (2) dans le composé (1), considéré comme le solvant, l'expression de l'abaissement de la température de congélation de la solution considérée peut se mettre sous la forme :

$$\Delta T_f = \left(\frac{RT_1^{\circ 2}}{\Delta_{fus}H_1^\circ} M_1 \right) b_2$$

expression dans laquelle $\Delta_{fus}H_1^\circ$ et T_1° désignent l'enthalpie et la température de fusion du composé 1 (solvant) pur. $\Delta T_f = T_1^\circ - T$, où T est la température d'apparition des cristaux de (1) pur lors du refroidissement du mélange (1 + 2) de molalité b_2 .

Données :

$$\Delta_{fus}H_1^\circ = 6010 \text{ J. mol}^{-1}$$

$$T_1^\circ = 273 \text{ K sous } P_0 = 1 \text{ atm}$$

glycol : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$

Module de Thermodynamique & Cinétique
Epreuve de Thermodynamique Chimique
(Session de rattrapage)
(Durée 1H30)

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Exercice n°1 :

Lors d'une séance de Travaux Pratiques, un étudiant cherche à préparer, à 25°C, un litre d'une solution en mélangeant 600 cm³ d'eau et 400 cm³ d'éthanol. Dans cette solution, les volumes molaires partiels de l'eau (noté 1) et de l'éthanol C₂H₅OH (noté 2) sont :

$$\bar{V}_1 = 17,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_2 = 54,70 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les volumes molaires des constituants purs sont:

$$\bar{V}_1^\circ = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_2^\circ = 58 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Déterminer le volume V de la solution que cet étudiant obtiendrait à la suite de ce mélange.
- Quel conseil donneriez-vous à cet étudiant pour l'aider à bien mener son expérience ?
- Déterminer alors les volumes d'eau et d'éthanol que cet étudiant doit mélanger pour obtenir un volume V' = 1000 cm³ de mélange ayant la même composition molaire que le mélange précédent.

Exercice n°2:

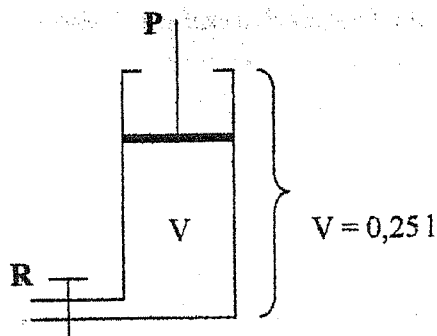
Pour les laboratoires, le dichlore (Cl₂) est commercialisé en bouteilles métalliques de différentes capacités.

1°) On considère une bouteille de 0,44 litres contenant 450 g de dichlore. Quelle est la pression du gaz Cl₂ à l'intérieur de la bouteille à la température de 20°C ? y a-t-il une phase liquide dans la bouteille ? si oui, calculer sa masse ?

2°) Quelle serait la pression à l'intérieur de la bouteille si celle-ci était portée accidentellement à la température de 100°C ?

3°) Une expérience menée dans un laboratoire nécessite l'utilisation de dichlore à l'état liquide : comment peut-on obtenir du dichlore liquide sous la pression atmosphérique normale ?

4°) Pour cette expérience, on utilise un réacteur R muni d'un piston P (figure ci-dessous). Le réacteur de volume total $V = 0,25$ litres est initialement rempli d'air sous la pression de 1 atm à la température de 20°C . On introduit ensuite dans ce réacteur, en utilisant la bouteille comme source, une quantité de dichlore telle que la pression totale à l'intérieur atteigne la valeur de 5 atm à la température de 20°C .



- Déterminer la composition, en fraction molaire, du mélange gazeux (air, dichlore) ainsi obtenu.
- Montrer que pour obtenir une masse de 1,42 g de dichlore liquide à l'intérieur du réacteur, il faut refroidir celui-ci à une température de -20°C .
- Quelle à cette température, la pression totale à l'intérieur du réacteur ?
- Déterminer la densité par rapport à l'air du mélange gazeux.

Données :

- La pression de vapeur saturante de Cl_2 en fonction de la température :

$$\ln P_{\text{sat}}(\text{atm}) = \frac{-2451,45}{T(\text{K})} + 10,25$$
- Le volume de la phase liquide est négligeable dans la question 4°).
- La phase gazeuse est supposée se comporter comme un gaz parfait.
- Cl_2 : 71 g.mol^{-1}

Module de Thermodynamique & Cinétique
Examen de Thermodynamique Chimique
(Session de rattrapage)
(Durée 2H)

On admettra que les phases gazeuses suivent le comportement du gaz parfait.

On prendra : $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ torrs} = 101325 \text{ Pa}$

Problème 1 : Préparation d'un mélange antigel (10 points)

Données :

Température de fusion normale de la glace : $T_1^{\circ} = 273 \text{ K}$

Enthalpie molaire de fusion de la glace, à 273 K sous 1 atm : $\Delta H_1^{\circ} = 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Température de fusion normale du glycol : $T_2^{\circ} = 261 \text{ K}$

Enthalpie molaire de fusion du glycol, à 261 K sous 1 atm : $\Delta H_2^{\circ} = 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Masse molaire du glycol = 62 g.mol^{-1} .

Le mélange antigel est constitué d'eau et de glycol. Ce mélange est utilisé dans les circuits de refroidissement des véhicules pour empêcher la cristallisation de l'eau, en hiver, lorsque la température baisse.

Dans tout le problème, la pression est constante et égale à 1 atm et les enthalpies molaires de fusion de l'eau et du glycol seront considérées indépendantes de la température.

Pour alléger les expressions, on notera l'eau le constituant (1) et le glycol le constituant (2).

1°) L'eau et le glycol forment, à l'état liquide, une solution idéale **et ne sont pas miscibles à l'état solide**.

- Donner les expressions des potentiels chimiques des deux constituants du mélange antigel dans la phase liquide et dans la phase solide.
- Dans l'objectif de préserver le système de refroidissement jusqu'à une température de $-10^{\circ}C$, calculer la fraction molaire du glycol que doit contenir un mélange eau-glycol pour que la solution ne gèle pas.
On utilisera, tout particulièrement, la condition d'équilibre entre la phase solide et la phase liquide du constituant (1).

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

2°) La masse volumique du glycol vaut $1,11 \text{ g.cm}^{-3}$, celle de l'eau liquide $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$, ces valeurs varient peu avec la température. Le système de refroidissement a un volume total de 6,5 litres. Quel volume de glycol faudra-t-il introduire dans le circuit ?

3°) Normalement, on peut préserver le système de refroidissement jusqu'à une température minimale T_E , en utilisant un mélange eau-glycol de composition x_E en glycol.

- Etablir l'équation permettant de déterminer x_E en fonction de T_1° , T_2° et ΔH_2° .
- Calculer alors x_E . En déduire la valeur de T_E .

Problème 2 : Etude d'un mélange idéal : (10 points)

On considère un mélange liquide idéal de deux constituants A et B à la température T. On désigne par x_A^l la fraction molaire du constituant A dans ce mélange.

Soit P_A la pression partielle du constituant A dans la phase vapeur en équilibre avec le mélange liquide à cette température. Soit P_A° la pression de vapeur saturante du constituant A à la température T.

1°) En prenant comme référence le constituant A pur à la température T et sous la pression $P_0 = 1 \text{ atm}$, écrire l'expression des potentiels chimiques du constituant A :

- dans le mélange liquide,
- dans la phase vapeur.

2°) En utilisant la condition d'équilibre pour ce constituant, établir la relation liant P_A , P_A° et x_A^l . Cette relation constitue la loi de Raoult.

3°) A 25°C , la pression de vapeur saturante du benzène vaut $P_A^\circ = 12670 \text{ Pa}$. On dissout, à 25°C , une masse $m_B = 1,2 \text{ g}$ d'un corps B non volatil dans une masse $m_A = 20 \text{ g}$ de benzène. La pression du benzène dans la phase vapeur est alors $P_A = 12345 \text{ Pa}$. Déterminer la masse molaire M_B du composé B.

4°) On réalise, à 25°C , un mélange liquide équimassique (même masse de chaque liquide) de benzène (noté A) et de toluène (noté B). Ce mélange peut être considéré comme idéal. A cette température les pressions de vapeur saturantes du benzène et de toluène purs sont respectivement $P_A^\circ = 95 \text{ torr}$ et $P_B^\circ = 28 \text{ torr}$.

Déterminer la composition (x_A^l et x_B^l) de la phase liquide et (x_A^v et x_B^v) de la phase vapeur en équilibre.

Benzène (C_6H_6) : 78 g.mol^{-1}

Toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$) : 92 g.mol^{-1}

Module de Thermodynamique & Cinétique
Examen de Thermodynamique Chimique
Durée : 1H45

Tous les gaz sont supposés parfaits.

On prendra : $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$ et $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $1 \text{ atm} = 760 \text{ torrs} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Exercice n°1 :

On considère un mélange liquide idéal de deux constituants A et B à la température T. On désigne par x_A^l la fraction molaire du constituant A dans ce mélange.

Soit P_A la pression partielle du constituant A dans la phase vapeur en équilibre avec le mélange liquide à cette température.

Soit P_A^* la pression de vapeur saturante du constituant 1 à la température T.

1°) En prenant comme référence le constituant A pur à la température T et sous la pression $P_0 = 1 \text{ bar}$, écrire l'expression des potentiels chimiques du constituant A :

- dans le mélange liquide,
- dans la phase vapeur.

2°) En utilisant la condition d'équilibre pour ce constituant, établir la relation liant P_A , P_A^* et x_A^l . Cette relation constitue la loi de Raoult.

3°) A $25^{\circ}C$, la pression de vapeur saturante du benzène vaut $P_A^* = 12670 \text{ Pa}$. On dissout, à $25^{\circ}C$, une masse $m_B = 1,2 \text{ g}$ d'un corps B non volatil dans une masse $m_A = 20 \text{ g}$ de benzène. La pression du benzène dans la phase vapeur est alors $P_A = 12345 \text{ Pa}$. Déterminer la masse molaire M_B du composé B.

4°) On réalise, à $25^{\circ}C$, un mélange liquide équimassique (même masse de chaque liquide) de benzène (noté A) et de toluène (noté B). Ce mélange peut être considéré comme idéal. A cette température les pressions de vapeur saturantes du benzène et de toluène purs sont respectivement $P_A^* = 95 \text{ torrs}$ et $P_B^* = 28 \text{ torrs}$.

Déterminer la composition (x_A^l et x_B^l) de la phase liquide et (x_A^v et x_B^v) de la phase vapeur en équilibre.

Benzène (C_6H_6) : $78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Toluène ($C_6H_5-CH_3$) : $92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice n°2 :

A- RELATION DE CLAPEYRON :

Soit un corps pur C en équilibre, à T et p, sous deux phases α et β . Soient \overline{S}_α , \overline{S}_β , \overline{V}_α et \overline{V}_β les entropies et les volumes molaires de C dans ces deux phases à l'équilibre.

1°) Exprimer $d\mu_\alpha$ et $d\mu_\beta$ du corps C en fonction des variables p et T,

2°) Ecrire la condition, portant sur les potentiels chimiques, traduisant l'équilibre entre les deux phases α et β à la température T sous la pression p .

En déduire une expression donnant $\frac{dp}{dT}$ en fonction de \overline{S}_α , \overline{S}_β , \overline{V}_α et \overline{V}_β .

3°) $\overline{\Delta H}(\alpha \rightarrow \beta)$ représente l'enthalpie molaire de changement de phases, donner alors l'expression de la relation de Clapeyron.

B-APPLICATIONS :

1°) Fusion de la glace :

- Par application de l'équation établie en 3°), déterminer la température de fusion T_f de la glace sous une pression $P = 100$ atm.
- Expliquer pourquoi il est logique que cette température soit inférieure à la température de fusion normale de la glace (sous une pression de 1 atm).

Données supposées indépendantes de p et de T dans cette question :

Masse volumique de l'eau liquide : $\rho_l = 1,000 \text{ g.cm}^{-3}$

Masse volumique de la glace : $\rho_s = 0,917 \text{ g.cm}^{-3}$

Enthalpie molaire de fusion de la glace à 273 K sous 1 atm : $\Delta_{fus}H^\circ = 6000 \text{ J.mol}^{-1}$

2°) Vaporisation de l'eau :

En négligeant le volume molaire de l'eau liquide devant celui de sa vapeur :

- Etablir l'expression donnant la pression de vapeur saturante P_{sat} (en atm) en fonction de la température.
- Observe-t-on le phénomène d'ébullition lorsqu'on place une tonne d'eau dans une chaudière à 150°C sous une pression de 5 atm ?

Données :

Température d'ébullition normale de l'eau : $T_{eb}^\circ = 373 \text{ K}$

Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau à 373 K sous 1 atm : $\Delta_{vap}H^\circ = 42750 \text{ J.mol}^{-1}$.

Cette enthalpie sera supposée indépendante de la température.

3°) Point triple du naphthalène :

Au voisinage du point triple, la pression de vapeur p_l du naphthalène liquide et la pression de sublimation p_s du naphthalène solide varient en fonction de la température selon les relations suivantes :

$$\log p_l(\text{torrs}) = -\frac{2420}{T} + 7,77 \quad \text{et} \quad \log p_s(\text{torrs}) = -\frac{3450}{T} + 10,69$$

\log désigne le logarithme décimal.

- Déterminer les coordonnées du point triple du naphthalène,
- Déterminer les enthalpies molaires de vaporisation et de sublimation, puis de fusion du naphthalène au voisinage du point triple.

EXAMEN FINAL
DE PROBABILITÉS & STATISTIQUE

18 Janvier 2014 - Durée : 1 H 30 mn

N.B. :

- Les quatre (4) exercices peuvent être traités dans n'importe quel ordre, et ils sont indépendants !
- Les tables statistiques jointes sont celle de la loi normale centrée-réduite et de Student.

Exercice 1. Soient (Ω, \mathcal{A}, P) un espace probabilité et deux événements A et B tels que :
 $P(A) = 0,6$ $P(B) = 0,4$ et $P(A \cup B) = 0,8$.

1. Quelle est la probabilité d'avoir A et de ne pas avoir B ?
2. Quelle est la probabilité de ne pas avoir A sachant que l'on a B ?

Exercice 2. On a deux urnes U_1 et U_2 ; l'urne U_1 contient 6 boules rouges et 10 boules vertes, et l'urne U_2 contient 4 boules vertes et 12 boules blanches. On lance un dé équilibré, si le résultat est plus grand que quatre (4), on choisit de tirer la boule de U_1 , sinon on tire la boule de U_2 .

A l'issue d'un tirage de boule, on constate que la boule tirée est verte ; Quelle est la probabilité que l'urne utilisée soit U_1 ?

Exercice 3. Lors d'une étude sur la résistance d'un alliage constituant une barre métallique, on a mesuré le poids supporté avant cassure d'un échantillon de tiges. Les données ont été regroupées dans le tableau suivant : (on note X la variable aléatoire représentant la résistance avant cassure mesurée en Kgs/cm^2)

Intervalles	[4;8]	[8;12]	[12;16]	[16;20]	[20;24]	[24;28]	[28;32]
Effectifs	6	12	20	34	21	14	4

N.B. : Les résultats seront donnés avec trois (3) chiffres après la virgule.

1. Quelle est la classe modale ?
2. A quelle classe appartient la médiane ?
3. Après en avoir rappelé la formule, donner l'estimation de la résistance moyenne théorique, notée μ .
4. Après en avoir rappelé la formule, donner l'estimation de la variance théorique, notée σ^2 , de la variable aléatoire X en question.
5. Donner l'intervalle de confiance à 90 % pour la résistance moyenne avant cassure.
6. Soit p la proportion de tiges ayant une résistance avant cassure variant entre 16 et 28 kgs/cm^2 ; Donner l'intervalle de confiance à 88 % pour p .

Exercice 4. Soit le couple aléatoire (X, Y) de densité de probabilité conjointe f définie par :

$$f(x, y) = \begin{cases} \sin x \times \cos y & \text{si } (x, y) \in D \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

où D est le domaine de définition de f .

1. Entre les "pavés" $[-\frac{\pi}{2}; 0] \times [0; \frac{\pi}{2}]$ et $[0; \frac{\pi}{2}] \times [0; \frac{\pi}{2}]$, quel est celui qui représente le domaine de définition D de f ? Justifier la réponse.
2. Calculer les densités marginales, notées f_X et f_Y , associées au couple aléatoire (X, Y) .
3. Est-ce que X et Y sont indépendantes ?

Bon courage

EXAMEN-RATTRAPAGE
DE PROBABILITÉS & STATISTIQUE
5 Février 2014 - Durée : 1 H 30 mn

N.B. :

- Les quatre (4) exercices peuvent être traités dans n'importe quel ordre, et ils sont indépendants !
- Les tables statistiques jointes sont celle de la loi normale centrée-réduite et de Student.

Exercice 1. Soient (Ω, \mathcal{A}, P) un espace probabilité et deux événements A et B tels que :
 $P(A) = 0,6$ et $P(\bar{A} \cap B) = 0,3$. \bar{E} désigne l'événement contraire de E .

1. Calculer $P(A \cup B)$ si l'on considère que les événements A et B sont incompatibles (disjoints).
2. Calculer $P(A \cup B)$ si l'on considère que les événements A et B sont indépendants.

Exercice 2. On suppose que l'on a, au niveau d'une population supposée infinie, le **quart des adultes** qui a le permis de conduire. Sur un échantillon de 200 personnes, en âge de conduire, on considère la variable aléatoire, notée X , qui désigne "le nombre de personnes ayant le permis de conduire dans l'échantillon".

1. Quelle est la loi de probabilité de la variable aléatoire X ?
2. Calculer la probabilité qu'il y ait, dans l'échantillon considéré, entre 42 et 73 personnes qui ont le permis de conduire.

Exercice 3. A l'Université "DESTATES", une étude, concernant la note obtenue à l'examen de fin de premier semestre, a été réalisée ; Les données sont présentées dans le tableau suivant :

Intervalles	[0;4]	[4;8]	[8;12]	[12;16]	[16;20]
Effectifs	25	33	47	28	18

N.B. : Les résultats seront donnés avec trois (3) chiffres après la virgule.

1. Estimer le mode de cette série statistique.
2. Estimer la médiane de cette série statistique.
3. Après en avoir rappelé la formule, donner l'estimation de la note moyenne théorique, notée μ .
4. Après en avoir rappelé la formule, donner l'estimation de la variance théorique, notée σ^2 , de la variable aléatoire X en question.
5. Donner l'intervalle de confiance à 95 % pour la note moyenne théorique.
6. Soit p la proportion d'étudiants ayant une note inférieure ou égale à 8 ; Donner l'intervalle de confiance à 93 % pour p .

Exercice 4. Soit le couple aléatoire (X, Y) de densité de probabilité conjointe f définie par :

$$f(x, y) = \begin{cases} ke^{-x+y} & \text{si } (x, y) \in \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^- \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

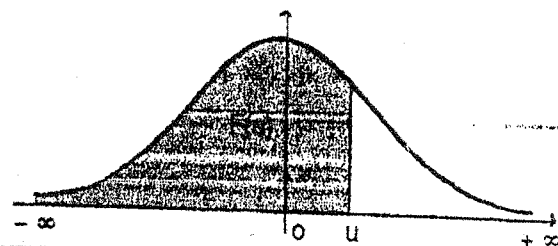
où k est une constante réelle.

1. Donner la valeur de la constante k pour que f soit une densité de probabilité conjointe.
2. Calculer les densités marginales, notées f_X et f_Y , associées au couple aléatoire (X, Y) .
3. Est-ce que X et Y sont indépendantes ?

Bon courage

I Loi Normale

$$F(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^u e^{-\frac{x^2}{2}} dx$$

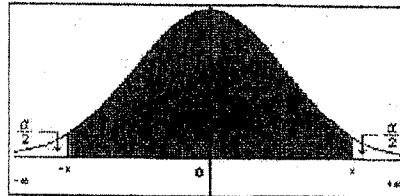


u	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,0	0,5000	0,5040	0,5080	0,5120	0,5160	0,5199	0,5239	0,5279	0,5319	0,5359
0,1	0,5398	0,5438	0,5478	0,5517	0,5557	0,5596	0,5636	0,5675	0,5714	0,5753
0,2	0,5793	0,5832	0,5871	0,5910	0,5948	0,5987	0,6026	0,6064	0,6103	0,6141
0,3	0,6179	0,6217	0,6255	0,6293	0,6331	0,6368	0,6406	0,6443	0,6480	0,6517
0,4	0,6554	0,6591	0,6628	0,6664	0,6700	0,6736	0,6772	0,6808	0,6844	0,6879
0,5	0,6915	0,6950	0,6985	0,7019	0,7054	0,7088	0,7123	0,7157	0,7190	0,7224
0,6	0,7257	0,7290	0,7324	0,7357	0,7389	0,7422	0,7454	0,7486	0,7517	0,7549
0,7	0,7580	0,7611	0,7642	0,7673	0,7704	0,7734	0,7764	0,7794	0,7823	0,7852
0,8	0,7881	0,7910	0,7939	0,7967	0,7995	0,8023	0,8051	0,8078	0,8106	0,8133
0,9	0,8159	0,8186	0,8212	0,8238	0,8264	0,8289	0,8315	0,8340	0,8365	0,8389
1,0	0,8413	0,8438	0,8461	0,8485	0,8508	0,8531	0,8554	0,8577	0,8599	0,8621
1,1	0,8643	0,8665	0,8686	0,8708	0,8729	0,8749	0,8770	0,8790	0,8810	0,8830
1,2	0,8849	0,8869	0,8888	0,8907	0,8925	0,8944	0,8962	0,8980	0,8997	0,9015
1,3	0,9032	0,9049	0,9066	0,9082	0,9099	0,9115	0,9131	0,9147	0,9162	0,9177
1,4	0,9192	0,9207	0,9222	0,9236	0,9251	0,9265	0,9279	0,9292	0,9306	0,9319
1,5	0,9332	0,9345	0,9357	0,9370	0,9382	0,9394	0,9406	0,9418	0,9429	0,9441
1,6	0,9452	0,9463	0,9474	0,9484	0,9495	0,9505	0,9515	0,9525	0,9535	0,9545
1,7	0,9554	0,9564	0,9573	0,9582	0,9591	0,9599	0,9608	0,9616	0,9625	0,9633
1,8	0,9641	0,9649	0,9656	0,9664	0,9671	0,9678	0,9686	0,9693	0,9699	0,9706
1,9	0,9713	0,9719	0,9726	0,9732	0,9738	0,9744	0,9750	0,9756	0,9761	0,9767
2,0	0,9772	0,9779	0,9783	0,9788	0,9793	0,9798	0,9803	0,9808	0,9812	0,9817
2,1	0,9821	0,9826	0,9830	0,9834	0,9838	0,9842	0,9846	0,9850	0,9854	0,9857
2,2	0,9861	0,9864	0,9868	0,9871	0,9875	0,9878	0,9881	0,9884	0,9887	0,9890
2,3	0,9893	0,9896	0,9898	0,9901	0,9904	0,9906	0,9909	0,9911	0,9913	0,9916
2,4	0,9918	0,9920	0,9922	0,9925	0,9927	0,9929	0,9931	0,9932	0,9934	0,9936
2,5	0,9938	0,9940	0,9941	0,9943	0,9945	0,9946	0,9948	0,9949	0,9951	0,9952
2,6	0,9953	0,9955	0,9956	0,9957	0,9959	0,9960	0,9961	0,9962	0,9963	0,9964
2,7	0,9965	0,9966	0,9967	0,9968	0,9969	0,9970	0,9971	0,9972	0,9973	0,9974
2,8	0,9974	0,9975	0,9976	0,9977	0,9977	0,9978	0,9979	0,9979	0,9980	0,9981
2,9	0,9981	0,9982	0,9982	0,9983	0,9984	0,9984	0,9985	0,9985	0,9986	0,9986

u	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,8	4,0	4,5
$F(u)$	0,99865	0,99904	0,99931	0,99952	0,99966	0,99976	0,999841	0,999928	0,999968	0,999997

Table 4

Loi de Student



α	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,002	0,001
$1 - \alpha$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,95	0,98	0,99	0,998	0,999
$v = \text{ddl}$											
1	0,0000	0,3249	0,7265	1,3764	3,0777	6,3137	12,706	31,821	63,656	318,29	636,58
2	0,0000	0,2887	0,6172	1,0607	1,8856	2,9200	4,3027	6,9645	9,9250	22,328	31,600
3	0,0000	0,2767	0,5844	0,9785	1,6377	2,3534	3,1824	4,5407	5,8408	10,214	12,924
4	0,0000	0,2707	0,5686	0,9410	1,5332	2,1318	2,7765	3,7469	4,6041	7,1729	8,6101
5	0,0000	0,2672	0,5594	0,9195	1,4759	2,0150	2,5706	3,3649	4,0321	5,8935	6,8685
6	0,0000	0,2648	0,5534	0,9057	1,4398	1,9432	2,4469	3,1427	3,7074	5,2075	5,9587
7	0,0000	0,2632	0,5491	0,8960	1,4149	1,8946	2,3646	2,9979	3,4995	4,7853	5,4081
8	0,0000	0,2619	0,5459	0,8889	1,3968	1,8595	2,3060	2,8965	3,3554	4,5008	5,0414
9	0,0000	0,2610	0,5435	0,8834	1,3830	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498	4,2969	4,7809
10	0,0000	0,2602	0,5415	0,8791	1,3722	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693	4,1437	4,5868
11	0,0000	0,2596	0,5399	0,8755	1,3634	1,7959	2,2010	2,7181	3,1058	4,0248	4,4369
12	0,0000	0,2590	0,5386	0,8726	1,3562	1,7823	2,1788	2,6810	3,0545	3,9296	4,3178
13	0,0000	0,2586	0,5375	0,8702	1,3502	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123	3,8520	4,2209
14	0,0000	0,2582	0,5366	0,8681	1,3450	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768	3,7874	4,1403
15	0,0000	0,2579	0,5357	0,8662	1,3406	1,7531	2,1315	2,6025	2,9467	3,7329	4,0728
16	0,0000	0,2576	0,5350	0,8647	1,3368	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208	3,6861	4,0149
17	0,0000	0,2573	0,5344	0,8633	1,3334	1,7396	2,1096	2,5669	2,8982	3,6458	3,9651
18	0,0000	0,2571	0,5338	0,8620	1,3304	1,7341	2,1009	2,5524	2,8784	3,6105	3,9217
19	0,0000	0,2569	0,5333	0,8610	1,3277	1,7291	2,0930	2,5395	2,8609	3,5793	3,8833
20	0,0000	0,2567	0,5329	0,8600	1,3253	1,7247	2,0860	2,5280	2,8453	3,5518	3,8496
21	0,0000	0,2566	0,5325	0,8591	1,3232	1,7207	2,0796	2,5176	2,8314	3,5271	3,8193
22	0,0000	0,2564	0,5321	0,8583	1,3212	1,7171	2,0739	2,5083	2,8188	3,5050	3,7922
23	0,0000	0,2563	0,5317	0,8575	1,3195	1,7139	2,0687	2,4999	2,8073	3,4850	3,7676
24	0,0000	0,2562	0,5314	0,8569	1,3178	1,7109	2,0639	2,4922	2,7970	3,4668	3,7454
25	0,0000	0,2561	0,5312	0,8562	1,3163	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874	3,4502	3,7251
26	0,0000	0,2560	0,5309	0,8557	1,3150	1,7056	2,0555	2,4786	2,7787	3,4350	3,7067
27	0,0000	0,2559	0,5306	0,8551	1,3137	1,7033	2,0518	2,4727	2,7707	3,4210	3,6895
28	0,0000	0,2558	0,5304	0,8546	1,3125	1,7011	2,0484	2,4671	2,7633	3,4082	3,6739
29	0,0000	0,2557	0,5302	0,8542	1,3114	1,6991	2,0452	2,4620	2,7564	3,3963	3,6595
30	0,0000	0,2556	0,5300	0,8538	1,3104	1,6973	2,0423	2,4573	2,7500	3,3852	3,6460
40	0,0000	0,2550	0,5286	0,8507	1,3031	1,6839	2,0211	2,4233	2,7045	3,3069	3,5510
50	0,0000	0,2547	0,5278	0,8489	1,2987	1,6759	2,0086	2,4033	2,6778	3,2614	3,4960
60	0,0000	0,2545	0,5272	0,8477	1,2958	1,6706	2,0003	2,3901	2,6603	3,2317	3,4602
70	0,0000	0,2543	0,5268	0,8468	1,2938	1,6669	1,9944	2,3808	2,6479	3,2108	3,4350
80	0,0000	0,2542	0,5265	0,8461	1,2922	1,6641	1,9901	2,3739	2,6387	3,1952	3,4164
90	0,0000	0,2541	0,5263	0,8456	1,2910	1,6620	1,9867	2,3685	2,6316	3,1832	3,4019
100	0,0000	0,2540	0,5261	0,8452	1,2901	1,6602	1,9840	2,3642	2,6259	3,1738	3,3905
200	0,0000	0,2537	0,5252	0,8434	1,2858	1,6525	1,9719	2,3451	2,6006	3,1315	3,3398
∞	0,0000	0,2533	0,5244	0,8416	1,2816	1,6449	1,9600	2,3263	2,5758	3,0903	3,2906

Epreuve de probabilité et statistique

Durée : 1H30mn

Exercice 1

Soit X un caractère quantitatif mesuré sur une population Ω de cardinal N , et $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ une partition de Ω . On pose pour $i = 1, 2, 3$:

$f_i = n_i/N$, $n_i = \text{card}(\Omega_i)$, et m_i désigne la moyenne arithmétique de X sur Ω_i .

- 1) Rappeler la définition de la moyenne arithmétique \bar{x} de X sur Ω .
- 2) i) Exprimer \bar{x} en fonction des $f_i, m_i, i = 1, 2, 3$, tout en justifiant votre réponse.
ii) Calculer la valeur de f_1 et f_2 , si $f_3 = 0.4$ et $m_1 = 10, m_2 = 30, m_3 = 20, \bar{x} = 24$.
- 3) On suppose que $\Omega_1 = (5 \leq X \leq 7), \Omega_2 = (7 < X \leq 9), \Omega_3 = (9 < X \leq 14)$,
 $n_1 = 50, n_2 = 80, n_3 = 40, m_1 = 6, m_3 = 10$.
 - a) Tracer l'histogramme.
 - b) Evaluer une estimation des quantiles $q_{0,1}, q_{0,5}$ d'ordres respectifs 0,1 et 0,5.
 - c) Estimer le nombre d'individus de la sous-population $\Omega' = (q_{0,1} \leq X \leq q_{0,5})$.
 - d) Déterminer la moyenne arithmétique de X sur Ω_2 pour que \bar{x} soit égale à la médiane.

Exercice 2

On rappelle que la fonction gamma d'Euler est définie pour $a > 0$ par : $\Gamma(a) = \int_0^{+\infty} x^{a-1} e^{-x} dx$.

Soit $a, b > 0$ et X une variable aléatoire définie sur un espace probabilisé (Ω, T, P) et qui admet une fonction densité :

$$f(x) = \begin{cases} bx^{a-1}e^{-2x}, & \text{si } x > 0 \\ 0, & \text{sinon} \end{cases}$$

- 1) Pour $a = 1$, calculer la probabilité de l'événement $(X \geq 2)$.
- 2) Déterminer b à l'aide de la fonction Γ .
- 3) Calculer la moyenne et la variance de X en fonction de a .

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Epreuve de Probabilité et Statistique**Durée : 1h30mn****Exercice 1**

On considère le tableau suivant qui représente l'observation de deux caractères quantitatifs x et y sur une population donnée :

x	-1.5	-1.3	-1	-0.7	-0.5	0	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9
y	3.5	3	1.8	1.6	0.7	0.1	0.3	1,1	1,4	2,2	2,2

- 1) Calculer la moyenne arithmétique et la variance de x , x' et y , où $x' = |x|$.
- 2) Evaluer la covariance et le coefficient de corrélation linéaire de y et x . Commenter.
- 3) Calculer la covariance et le coefficient de corrélation linéaire de y et x' . Commenter.
- 4) Proposer une courbe de régression de y en x .

Exercice 2

Soit X une variable aléatoire de loi normale $N(m, \sigma^2)$ de densité :

$$f_X(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(x - m)^2}{2\sigma^2}$$

On pose $Y = \frac{X-m}{\sigma}$.

- 1) Expliciter la densité de $N(0,1)$.
- 2) Exprimer la fonction de répartition de Y à l'aide de celle de X , et montrer que Y suit $N(0,1)$.
- 3) Calculer la moyenne et la variance de Y .
- 4) En déduire la moyenne et la variance de X .
- 5) On suppose que X est la longueur d'une catégorie de tiges métalliques dans un magasin, et que $m = 100, \sigma^2 = 0,1$. Calculer le pourcentage de tiges dont la longueur est inférieure à 100.

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Epreuve de probabilité et statistique

-Session de rattrapage-

Durée : 1H30mn

Exercice 1

Soit X un caractère quantitatif défini sur une population Ω . Les données obtenues à partir de la mesure de X sur une sous-population Ω' de Ω sont disposées sous forme d'une série classée $[a_0, a_1], [a_1, a_2], [a_2, a_3], [a_3, a_4]$ d'effectifs respectifs 5, 10, 6, 2.

1) On suppose que les sept valeurs 5, 6, 6, 10, 10, 11, 12 représentent les mesures de X sur $\Omega - \Omega'$. Calculer une estimation de la moyenne arithmétique, la variance et la médiane de X sur Ω , et ceci à partir de la série classée $[a_0, a_1], [a_1, a_2], [a_2, a_3], [a_3, a_4]$, si $a_0 = 5, a_1 = 7, a_2 = 9, a_3 = 13$ et $a_4 = 15$.

2) Soit Y un autre caractère quantitatif défini sur Ω .

a) Si $Y = -2X + 5$, montrer que le coefficient de corrélation linéaire de Y et X est égal à -1 .

b) Déterminer la droite d'ajustement linéaire de Y en X si $\bar{x} = 10, \bar{y} = -15, \sigma_X^2 = 2$ et $\text{cov}(X, Y) = -3$.

Exercice 2

Soit X une variable aléatoire de loi exponentielle de densité

$$f(x) = \begin{cases} 3e^{-3x}, & \text{si } x > 0 \\ 0, & \text{sinon} \end{cases}$$

Pour un réel a on désigne par $[a]$ la partie entière de a , c'est à dire : $[a] \leq a < [a] + 1$.

On pose $Y = [X]$;

- 1) Calculer la probabilité de l'événement $(X < 1)$, et en déduire celle de $(Y = 0)$.
- 2) Déterminer la loi de Y .
- 3) Evaluer la fonction génératrice de Y .
- 4) En déduire la moyenne et la variance de Y .

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

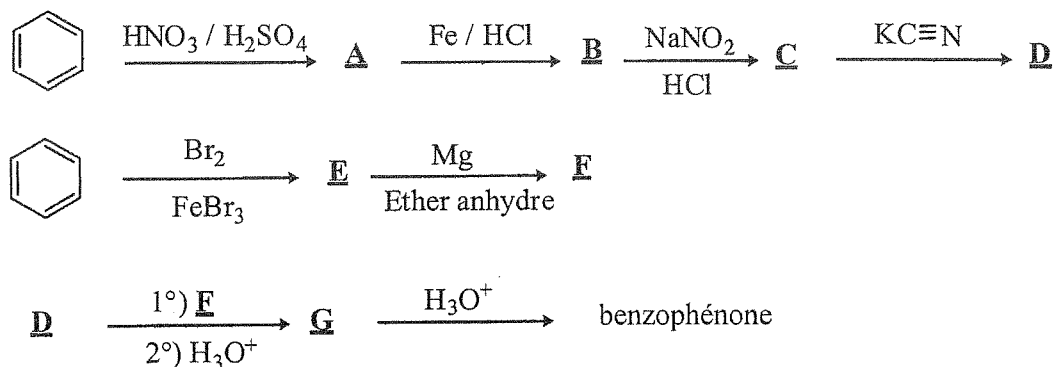
Session de Rattrapage
Epreuve de Chimie Organique Descriptive
(Durée 1H30')

CLUB NAJAH
UCD.FS. EL JADIDA
LE PRÉSIDENT

I- Le (2S)-2-bromobutane est traité par la soude pour conduire à un alcool, on remarque que la concentration de la base n'influe pas sur la vitesse de la réaction.

- 1°) Quel est le type de mécanisme de la réaction ? Justifier votre réponse.
- 2°) Détailler le mécanisme de la réaction.
- 3°) L'alcool obtenu est-il optiquement actif ? Justifier.
- 4°) Dans le cas d'une réaction d'élimination, quels produits obtient-on ?

II- Soit la suite des réactions suivantes:



- 1°) Donner la structure des composés A, B, C, D, E, F, G et du benzophénone.
- 2°) Détailler le mécanisme de formation de A.
- 3°) Détailler le mécanisme de formation de C.

III- Préciser la structure et la stéréochimie des produits obtenus lorsqu'on fait réagir le (E)-but-2-ène avec chacun des réactifs suivants:

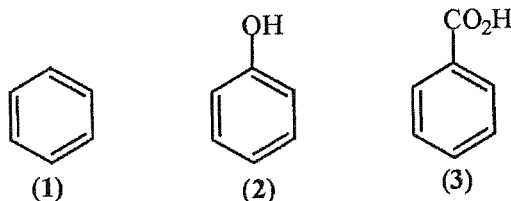
- 1°) Peracides suivie d'hydrolyse acide.
- 2°) KMnO_4 dilué à froid suivie d'hydrolyse.

Session de Rattrapage
Epreuve de Chimie Organique Descriptive
(Durée 1H30')

I) On fait réagir le (Z)-but-2-ène avec chacun des réactifs suivants (préciser la structure et la stéréochimie des produits obtenus):

- 1°) KMnO_4 diluée à froid.
- 2°) Br_2 .
- 3°) ClOH .

II) On procède à la réaction d'alkylation des trois composés suivants:



On désigne par k_1 , k_2 et k_3 les constantes de vitesse correspondantes.

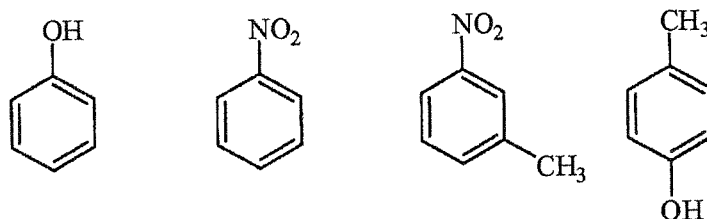
1°) Classer ces constantes de vitesse par ordre décroissant en justifiant votre réponse.

2°) Détailler le mécanisme d'alkylation du benzène en précisant l'étape déterminante.

3°) a) Quel produit obtient-on lorsqu'on traite le benzène par le chlorure de propyle en présence de AlCl_3 ? Justifier?

b) Proposer une méthode de synthèse de propylbenzène.

4°) Indiquer, en justifiant votre réponse, la formule du (ou des) produit(s) obtenu(s) par mononitration de chacun des dérivés suivants :



III) Un alcool A de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ est préparé par action d'un organomagnésien B sur le méthanal :

1°) Indiquer les formules possibles pour A.

2°) Sachant que la déshydratation de A en présence de H_2SO_4 donne un composé C et que l'ozonolyse de C suivie d'une hydrolyse dans des conditions oxydantes donne de l'acétone et un dégagement gazeux.

Indiquer la formule de A, B et C.

3°) Expliquer le dégagement gazeux lors de l'ozonolyse de C.

I- Le (R)-3-bromo-3-méthylhexane est traité par la soude. On remarque que la concentration de la base n'influe pas sur la vitesse de la réaction.

- 1- Donner le type et l'ordre de la réaction. Justifiez votre réponse.
- 2- Détailler le mécanisme de la réaction.
- 3- Le produit obtenu est-il optiquement actif ? Justifiez votre réponse.
- 4- Dans le cas d'une élimination, donner les structures de tous les produits obtenus?

II- Un hydrocarbure A de formule C_8H_{16} réagit avec une mole d'hydrogène en présence de nickel (Ni).

- L'oxydation de A en présence de permanganate de potassium ($KMnO_4$) concentré à chaud conduit à un produit unique : la butanone.

- L'addition de brome (Br_2) sur A conduit à un seul stéréoisomère B.

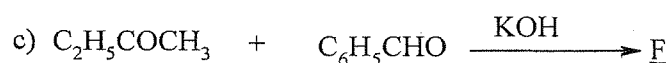
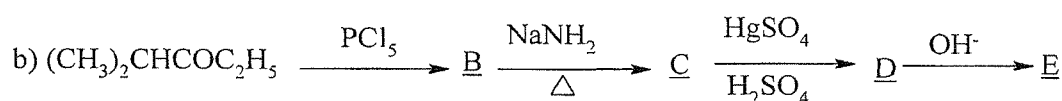
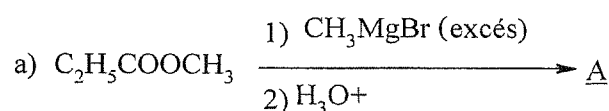
- L'hydrogénation catalytique de A conduit à un mélange de deux stéréoisomères C et C'.

Déterminer la structure de A et sa configuration. Justifier votre réponse.

III- Donner les structures des principaux produits obtenus par monobromation en présence de $FeBr_3$ des composés suivants. (Préciser dans chaque cas si la bromation est plus ou moins rapide que celle du benzène).

- a- Acétophénone ($C_6H_5COCH_3$)
- b- Méthoxybenzène ($C_6H_5OCH_3$)
- c- p-Méthylacétophénone

IV- 1) Compléter les réactions suivantes : (les trois réactions sont indépendantes)



2) détailler le mécanisme des réactions a et c.

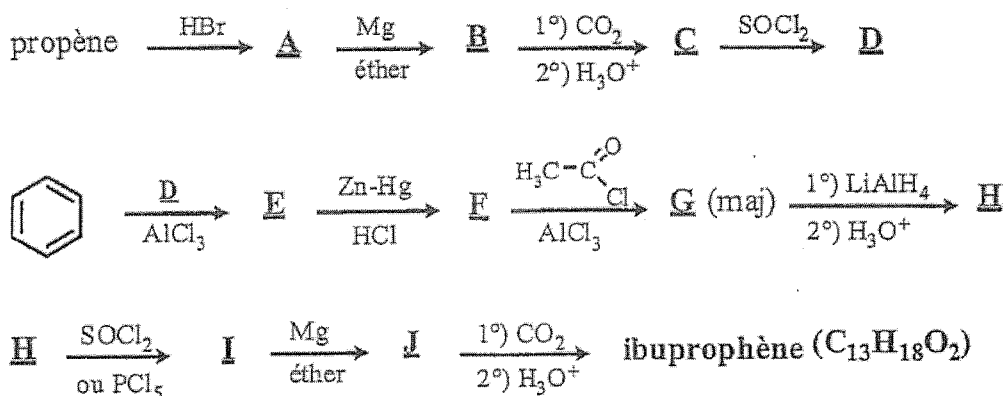
Epreuve de Chimie Organique Descriptive
(Durée 1H30')

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

I) Le (2R, 3S)-2-bromo-3-méthylpentane est traité par la soude. On remarque que lorsqu'on fait varier la concentration de la soude, la vitesse de la réaction change.

- 1°) Donner l'expression de la vitesse de la réaction. Justifier votre réponse.
- 2°) Détailler le mécanisme de la réaction en précisant la stéréochimie du composé obtenu.
- 3°) Dans le cas d'une réaction d'élimination, détailler le mécanisme ainsi que la stéréochimie du composé obtenu majoritairement.

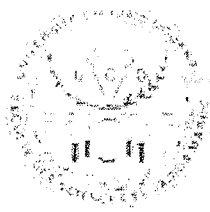
II- La synthèse de l'ibuprofène (anti-inflammatoire) est réalisée selon la séquence suivante:



- 1°) Donner les structures des composés A, B, C, D, E, F, G, H, I, J et l'ibuprofène.
- 2°) Détailler le mécanisme de formation de E.

III) A partir du propène et de tout réactif minéral ou organique, proposer une méthode de synthèse des produits suivants:

- 1°) propan-1-ol
- 2°) éthanol
- 3°) butan-1-ol
- 4°) 2-méthylpropan-1-ol.



EXAMEN DE MECANIQUE QUANTIQUE

SESSION DE RATTRAPAGE

SMP4

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRESIDENT

I-Questions du cours :

1-Montrer que les valeurs propres d'un opérateur linéaire sont des quantités intrinsèques, indépendantes du choix de la représentation matricielle de cet opérateur dans deux bases différentes et arbitraires.

2-Retrouver la relation pratique donnant la longueur d'onde d'un électron non relativiste :

$$\lambda = \frac{12,3}{\sqrt{U}} \text{ \AA}$$

Ou U est le potentiel d'accélération de l'électron, on donne :

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \quad ; \quad m_e = 9 \cdot 10^{-31} \text{ Kg} \quad ; \quad q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

II-Exercice 1 :

Dans une base quelconque, on considère l'opérateur dont la matrice s'écrit :

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -2i & 3 \end{pmatrix}$$

1-L'opérateur A est-il hermitique ?

2-La matrice A est en fait écrite dans la base $B = \{ |e_1\rangle, |e_2\rangle \}$, telle que :

$$\langle e_1 | e_1 \rangle = 5 \quad ; \quad \langle e_2 | e_2 \rangle = 2 \quad ; \quad \langle e_1 | e_2 \rangle = 3i \quad ; \quad \langle e_2 | e_1 \rangle = -3i$$

a-Montrer que A est effectivement hermitique et conclure.

c-Trouver les valeurs propres de l'opérateur A .

d-Calculer les vecteurs propres de A . Montrer qu'ils sont orthogonaux.

Examen de mécanique quantique
Durée 1h30mn

Exercice

On considère pour un système physique une observable A ne commutant pas avec le hamiltonien du système H dont les valeurs propres dans la base orthonormée complète $|u_1\rangle$, $|u_2\rangle$ sont E_1 et E_2 respectivement. La mesure de l'observable A donne les valeurs propres a_1 et a_2 dont les états propres s'écrivent $|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_1\rangle + |u_2\rangle)$ et $|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_1\rangle - |u_2\rangle)$.

Si à $t=0$, l'état du système est $|\psi(0)\rangle = |\varphi_1\rangle$, montrer que l'évolution dans le temps de la moyenne de l'observable A est donnée par: $\langle A \rangle_t = \frac{a_1 + a_2}{2} + \frac{a_1 - a_2}{2} \cos\left(\frac{E_1 - E_2}{\hbar} t\right)$.

Problème

L'équation de Schrödinger pour un oscillateur harmonique $1d$ est donnée par :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \text{où} \quad H = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2.$$

- 1- Ecrire cette équation en représentation $|p\rangle$.
- 2- Montrer que cette équation prend les formes suivantes :

$$(AB+1)\varphi(p) = \lambda\varphi(p)$$

$$(BA-1)\varphi(p) = \lambda\varphi(p)$$

Où $\varphi(p) = \langle p|\psi\rangle$, $A = -\frac{d}{d\xi} + \xi$ et $B = \frac{d}{d\xi} + \xi$ (ξ et λ sont à déterminer).

- 3- Calculer le commutateur $[A, B]$.
- 4- L'état fondamental $\varphi_o(p)$ de valeur propre $E_o = \frac{\hbar\omega}{2}$ est obtenu en imposant la condition $B\varphi_o(p) = 0$. Montrer que $\varphi_o(p)$ est de la forme $\varphi_o(p) = \alpha e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ où α est donnée par normalisation.
- 5- Donner la fonction propre dans l'espace réel $\psi_o(x)$ et montrer que le principe d'incertitude de Heisenberg est vérifié.

$$\text{On donne } \int \exp(-\alpha^2 z^2 \pm \beta z) dz = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} e^{\left(\frac{\beta}{2\alpha}\right)^2} \quad ; \quad \text{Re}(\alpha) > 0.$$

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Examen de Mécanique Quantique

Durée 1H30

I. Questions de Cours

- 1) Soit A un opérateur hermitique, montrer que :
 - a) Les valeurs propres de A sont réelles.
 - b) Deux vecteurs propres de A associés à deux valeurs propres différentes sont orthogonaux.
- 2) Soient A et B deux observables tel que $[A, B] = 0$.
 - a) Montrer que si $|\Psi\rangle$ est vecteur propre de A, $B|\Psi\rangle$ est aussi vecteur propre de A avec la même valeur propre.
 - b) Si $|\Phi\rangle$ et $|\Psi\rangle$ sont des vecteurs propres de A de valeurs propres différentes, montrer que l'élément de matrice $\langle\Phi|B|\Psi\rangle$ est nul.
- 3) On considère une particule libre de masse m
 - a) Montrer que la valeur moyenne $\langle x \rangle$ de la position est une fonction linéaire du temps.
 - b) Faire la liaison avec la mécanique classique.

II. Problème II

Soit un système conservatif décrit par un hamiltonien H dans la base orthonormée des états propres $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ associés aux valeurs propres E_1 et E_2 . Soit l'observable B définie dans la même base par ses éléments : $B_{11} = B_{22} = b$ et $B_{12} = B_{21} = -b$ ou b est strictement positive.

- 1) Ecrire les matrices correspondantes aux observables H et B
- 2) Si l'instant initial ou le système est dans l'état $|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle)$, on procède à une mesure de la grandeur physique B, qu'obtiendrait-on comme résultat et avec quelle probabilité?
- 3) Donner l'état du système à un instant t ultérieurs.

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

EXAMEN

MECANIQUE QUANTIQUE

Durée 1h30

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRESIDENT

Exercice 1

L'espace des états est muni d'une base orthonormée $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$. On pose $|\varphi\rangle = (1+i)|u_1\rangle + |u_2\rangle$, $|\theta\rangle = i|u_2\rangle + (1-i)|u_3\rangle$ et $|\psi\rangle = |\varphi\rangle + 2|\theta\rangle$.

1a- Calculer les produits scalaires suivants : $\langle\varphi|\varphi\rangle$, $\langle\varphi|\theta\rangle$, $\langle\theta|\varphi\rangle$ et $\langle\psi|\psi\rangle$

1b- Les vecteurs $|u_1\rangle$, $|u_2\rangle$ et $|u_3\rangle$ sont représentés par les matrices suivantes : $|u_1\rangle \rightarrow \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
 $|u_2\rangle \rightarrow \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ et $|u_3\rangle \rightarrow \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$

Donner la représentation matricielle des kets $|\varphi\rangle$ et $|\theta\rangle$ et des bras $\langle\varphi|$ et $\langle\theta|$.

1c- L'opérateur A est défini par les relations $A|u_1\rangle = a|u_2\rangle$, $A|u_2\rangle = a|u_1\rangle$ et $A|u_3\rangle = a|u_3\rangle$ où a est un nombre réel.

Donner la représentation matricielle de A dans la représentation précédente. L'opérateur A est-il hermitique ?

Exprimer le ket $A|\varphi\rangle$ en fonction des vecteurs de base $|u_k\rangle$.

1d- Montrer que les kets $|v_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_1\rangle + |u_2\rangle)$, $|v_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_1\rangle - |u_2\rangle)$ et $|u_3\rangle$ sont vecteurs propres de l'opérateur A .

Quelles sont les valeurs propres associées et leurs degrés de dégénérescence ?

Le système physique est dans l'état $|\theta\rangle$. Quels sont les résultats et les probabilités d'une mesure associée à l'opérateur A ?

Exercice 2

1. Soient $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$ trois opérateurs, montrer les identités suivantes

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{B} [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}] \hat{C} \quad ; \quad [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A} [\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}] \hat{B} \\ [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \\ [\hat{A}, \hat{B}]^\dagger &= [\hat{B}^\dagger, \hat{A}^\dagger] \end{aligned}$$

2. Dans l'hypothèse où $[\hat{A}, \hat{C}] = 0$ et $[\hat{B}, \hat{C}] = 0$ a-t-on toujours $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$?

3. Soient \hat{A}, \hat{B} deux opérateurs commutants avec leur commutateur:

(a) Montrer que $[\hat{A}, \hat{B}^n] = n\hat{B}^{n-1} [\hat{A}, \hat{B}]$ et $[\hat{A}^n, \hat{B}] = n\hat{A}^{n-1} [\hat{A}, \hat{B}]$.

- (b) Soit $f(z)$ une fonction de la variable complexe z définie par la série entière $f(z) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n z^n$. On définit l'opérateur $f(\hat{A})$ par la série $f(\hat{A}) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \hat{A}^n$. Montrer que

$$[\hat{A}, f(\hat{B})] = f'(\hat{B}) [\hat{A}, \hat{B}]$$

EXAMEN DE MECANIQUE QUANTIQUE SMP4
DUREE 1H30

QUESTIONS DE COURS

1. Calculer la relation de commutation $[X, P_X]$.
2. Montrer que les opérateurs X et P_X sont des opérateurs hermétiques.
3. Etablir l'équation donnant $\frac{d\langle A \rangle}{dt}$ où A est une observable quelconque.

PROBLEME I : Molécule NH_3

On considère une molécule d'ammoniac et on s'intéresse au sous-espace E_2 formé par les combinaisons linéaires de ses états normés de plus basses énergies $|\psi_s\rangle$ et $|\psi_a\rangle$. L'hamiltonien de la molécule s'écrit dans la base $\{|\psi_s\rangle \text{ et } |\psi_a\rangle\}$:

$$H = \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix}$$

Avec $A > 0$. On définit l'opérateur X associé à la disposition par rapport au centre dans cette même base par :

$$X = d \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

où d est un paramètre fixé et connu.

On prépare la molécule à $t = 0$ dans l'état : $|\psi_0\rangle = \frac{|\psi_s\rangle + |\psi_a\rangle}{\sqrt{2}}$

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

1. Les kets $|\psi_s\rangle$ et $|\psi_a\rangle$ sont-ils perpendiculaires ? Justifier.
2. Calculer les valeurs propres et kets propres de X .
3. Calculer la valeur moyenne de X et ΔX à $t = 0$.
4. Calculer la probabilité de trouver le résultat $+d$ lors de la mesure de X à $t = 0$.
5. Ecrire l'expression de $|\psi(t)\rangle$ à un instant ultérieur $t > 0$.
6. Calculer la valeur moyenne de X et ΔX à t .
7. On mesure X à t et on obtient le résultat $+d$. Quelle est la probabilité d'obtenir ce résultat ?
8. Calculer $\langle X \rangle_{t=0}$ et $\langle X \rangle_t$ en utilisant un théorème que l'on précisera et conclure.

On donne : $\Delta X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}$

Examen de Mécanique Quantique
Filière SMP

EXERCICE

On considère un système unidimensionnel de hamiltonien :

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(X) \quad \text{ou} \quad V(X) = \lambda X^n$$

- 1) Calculer le commutateur $[H, XP]$.
- 2) En prenant la valeur moyenne de ce commutateur, montrer qu'on a, pour tout état propre $|\varphi\rangle$ de H , la relation $2\langle\varphi|T|\varphi\rangle = n\langle\varphi|V|\varphi\rangle$ ou $T = \frac{P^2}{2m}$ est l'opérateur énergie cinétique.

PROBLEME

On considère un système physique dont l'espace des états est de dimension 2. Dans la base orthonormée $|u_1\rangle$ et $|u_2\rangle$ l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H_0 = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} \alpha & \delta \\ \gamma & \beta \end{pmatrix}$$

- 1) A quelles conditions générales doivent satisfaire les nombres α, β, γ et δ ?
- 2) Déterminer les valeurs propres de H_0 :
 - a) Dans le cas $\alpha \neq \beta$ et $\gamma = \delta = 0$. Quels sont les vecteurs propres ?
 - b) Dans le cas $\alpha = \beta$ et $\gamma = \delta = 0$. Quels sont les vecteurs propres ?
- 3) On considère maintenant le cas suivant :

$$H_0 = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 2 & 2\sqrt{2} \\ 2\sqrt{2} & 4 \end{pmatrix}$$

- a) Calculez les énergies propres du système que vous noterez : E_+ et E_- avec $E_+ \geq E_-$.
- b) Donnez l'expression des états propres normés que vous noterez $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$.
- 4) Au temps $t = 0$, on considère que le système se trouve dans l'état $|\phi(0)\rangle = |u_1\rangle$.
- 5) Calculer l'état du système à un temps t quelconque.
- 6) Quelle est la probabilité de mesurer E_+ et E_- à un temps t quelconque ?
- 7) Quelle est la valeur moyenne de l'énergie notée $\langle H_0 \rangle_t$, à t quelconque ?

*CLUB NAJAH+
UCD-FS-ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Examen de Rattrapage de Mécanique Quantique SMP4

PROBLEME I

Soit une particule de masse m dans un espace à une dimension soumise à un potentiel $V(x)$ indépendant du temps. On désigne par $|\Psi_t\rangle$ le ket décrivant l'état quantique de la particule à l'instant t .

1) Ecrire l'équation de Schrödinger en représentation $\{|x\rangle\}$.

2) Cette équation possède des solutions de la forme $\Psi(x,t) = \Phi(x) e^{-i\omega t}$.

Ecrire l'équation différentielle à laquelle obéit $\Phi(x)$; on posera $E = \hbar \omega$.

3) On considère le cas particulier où V est constant : $V = V_0$.

- Dans le cas où $E > V_0$, Donner la solution générale.
- Dans le cas où $E < V_0$, Donner la solution générale.

4) Les solutions obtenues dans les deux cas précédents sont-elles physiquement acceptables?

Justifier votre réponse.

5) Etudier les conditions de continuités en $x = 0$

PROBLEME II

Soit A un opérateur et A^+ son adjoint, tel que $[A, A^+] = \mathbf{1}$ (opérateur identité). On désigne par $|\phi_n\rangle$ des kets appartenant à l'espace des états d'un système physique avec n entier positif ou nul.

L'action des opérateurs A et A^+ sur les kets $|\phi_n\rangle$ est définie par :

$$A|\phi_n\rangle = \sqrt{n}|\phi_{n-1}\rangle \text{ et } A^+|\phi_n\rangle = \sqrt{n+1}|\phi_{n+1}\rangle \quad \text{avec } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

1) On introduit l'opérateur N défini par $N = A^+A$

- N est-il hermétique
- Calculer les commutateurs $[N, A]$ et $[N, A^+]$.
- Montrer que $|\phi_n\rangle$ sont des kets propres de N associés à des valeurs propres que l'on précisera.

2) Le Hamiltonien H du système s'écrit :

$$H = \left(N + \frac{1}{2}\mathbf{1}\right)\hbar\omega \text{ ou } \omega \text{ est la pulsation du système.}$$

Vérifier que les $|\phi_n\rangle$ sont aussi kets propres de H associés aux valeurs propres E_n que l'on déterminera.

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

EXAMEN DE CRISTALLOGRAPHIE

1°) Donner les projections stéréographiques des points (x, y, z) liés par la symétrie dans les classes suivantes 4, 4mm, 4/ mmm.

2°) Soit un composé de symétrie $P4_3$

- Quels sont le groupe ponctuel et le système cristallin correspondants au groupe d'espace $P4_3$.
- Donner la projection de la maille sur le plan (001) avec un atome en position générale et en prenant l'axe 4_3 à l'origine.
- Déterminer les conditions de réflexion pour le groupe d'espace $P4_3$

3°) Le dépouillement d'un spectre de Rayons X du composé ZnS a donné les valeurs des distances interréticulaires d_{hkl} (Å) suivantes :

d(Å)	3.123	2.705	1.912	1.633	1.561	1.351	1.240	1.209	1.1034	1.04703
I/I ₀	100	10	51	30	2	6	9	2	9	5
hkl	111	200	220	311	222	400	331	420	422	511

- Rappeler les conditions de diffraction pour les modes de réseau P, I et F
- Déterminer le mode de réseau du composé ZnS
- Donner l'expression du facteur de structure des plans (111) et (200) en confirmant que l'intensité diffractée par le plan (111) est supérieure à celle diffractée par le plan (200).

4°) Le dépouillement des films de Guinier de $Fe_{1-x}O$ obtenu par RX.

(Cu $\lambda_{K\alpha}$ = 1.54 Å) a donné les valeurs des distances L (L = 4θ) suivantes :

$Fe_{0.9364}O$

L (mm)	72,17	83,80	121,47
--------	-------	-------	--------

$Fe_{0.9214}O$

L (mm)	72,27	83,92	121,66
--------	-------	-------	--------

$Fe_{0.8951}O$

L (mm)	72,47	84,15	122
--------	-------	-------	-----

*CLUB NAJAH+
UCO.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

- Déterminer le mode de réseau du protoxyde de Fer $Fe_{1-x}O$.
- Déterminer les valeurs du paramètre a pour les trois phases précédentes.

EXAMEN DE CRISTALLOGRAPHIE

La métallurgie du fer est tributaire de différents minerais, oxyde de fer parmi lesquels le protoxyde de fer FeO est de type structural NaCl , la magnétite Fe_3O_4 est un spinelle inverse et le sesquioxyde de fer Fe_2O_3 appelé hématite rouge, est un spinelle lacunaire.

- 1) On veut étudier par la diffraction des rayons X, le protoxyde de Fer, Fe_{1-x}O sans exciter le rayonnement de fluorescence K du Fer. Quelles sont parmi les anticathodes suivantes : Cuivre, Cobalt, Molybdène, Fer, qui seront utilisables ?

$$\text{Cu} : \lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA} \quad \text{Fe} : \lambda_{K\alpha} = 1.932 \text{ \AA} \quad \text{Co} : \lambda_{K\alpha} = 1.79 \text{ \AA} \quad \text{Mo} : \lambda_{K\alpha} = 0.71 \text{ \AA}$$

- 2) Quels filtres doit-on choisir parmi les différents éléments suivants : Mo, Fe, V, Ni afin d'éliminer au maximum le fond continu du tube ainsi que la raie K_β de l'anticathode choisie pour ne conserver que la raie K_α monochromatique.

$$\text{Cu} : \lambda_{K\beta} = 1.392 \text{ \AA} \quad \text{Fe} : \lambda_{K\beta} = 1.756 \text{ \AA} \quad \text{Co} : \lambda_{K\beta} = 1.621 \text{ \AA} \quad \text{Mo} : \lambda_{K\beta} = 0.632 \text{ \AA}$$

Données :

Filtre	Mo	Fe	V	Ni
$\lambda_K(\text{\AA})$	0.619	1.745	2.268	1.484

- 3) Le dépouillement des films de Guinier de Fe_{1-x}O obtenu par RX ($\text{Fe} : \lambda_{K\alpha} = 1.932 \text{ \AA}$) a donné les valeurs des distances L ($L = 4\theta$) suivantes :

$\text{Fe}_{0.9364}\text{O}$

L(mm)	91,46	106,61	157,41
-------	-------	--------	--------

$\text{Fe}_{0.9214}\text{O}$

L(mm)	92,74	108,07	159,68
-------	-------	--------	--------

$\text{Fe}_{0.8951}\text{O}$

L(mm)	92,99	108,40	160,17
-------	-------	--------	--------

*CLUB NAJAH+
UCO.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

- Déterminer le mode de réseau du protoxyde de Fer Fe_{1-x}O .
- Déterminer les valeurs du paramètre a pour les trois phases précédentes
- Justifier que l'excès d'oxygène par rapport à la composition stœchiométrique 1/1 provient des lacunes de Fe : $(\text{Fe}_{1-x}\text{O})$ et non pas d'insertion d'oxygène FeO_{1+y} avec $y = [x / 1-x]$ en comparant les valeurs des densités théoriques dans les deux cas : lacunaire en Fer $(\text{Fe}_{1-x}\text{O})$ et insertion d'oxygène FeO_{1+y} avec celles des densités expérimentales.

DONNEES : Masse molaire : Fe =56 O =16 FeO est isotype à NaCl $N_{\text{avogadro}} = 6,022 \cdot 10^{23}$

x	0.0635	0.0786	0.1049
densité expérimentales	5.70	5.64	5.55

4) Donner le système cristallin et le groupe ponctuel, correspondants aux groupes d'espace suivants: $P2/m$, $P2_1/c$, $P222$, $Pmm2$, $P4_2$, $P6_2$

5) Le Chlorure de Plomb PbCl_2 est de symétrie **Pnma** dont le symbole complet est **P2₁/n2₁/m2₁/a** et dont les coordonnées d'un atome de Cl en position générale sont :

(x, y, z) ; $(-x+1/2, -y, z+1/2)$; $(-x, y+1/2, -z)$; $(x+1/2, -y+1/2, -z+1/2)$

$(-x, -y, -z)$; $(x+1/2, y, -z+1/2)$; $(x, -y+1/2, z)$; $(-x+1/2, y+1/2, z+1/2)$

- Quels sont le groupe ponctuel et le système cristallin correspondants à **Pnma**.
 - Représenter la projections de la maille sur les plans (001).
 - Représenter sur la projection tous les éléments de symétrie.
 - Déterminer les conditions de réflexion pour le groupe d'espace **Pnma**.
- 6) Représenter les coordonnées en position générale ainsi que les éléments de symétrie correspondants au groupe d'espace **Pmma**
- en prenant l'origine à l'intersection des trois miroirs
 - en prenant l'origine au centre de symétrie.

Epreuve de cristallographie et radiocristallographie
Module Chimie Minérale 2, Filières S.M.C. 4
Durée : 1h30mn - Documents non autorisés
Session de rattrapage

PARTIE A (CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE)

- 1) Tracer la projection stéréographique de la classe de symétrie $4/m$.
- 2) Donner la liste des opérations de symétrie de cette classe.
- 3) Calculer le degré de symétrie. Dédurre s'il s'agit d'une classe holoèdre ou mérièdre.
- 4) A quel système cristallin peut-on associer cette classe de symétrie ?
- 5) Représenter le groupe d'espace $P4/n$ dans le plan xoy avec l'origine sur un centre d'inversion.
- 6) Tracer toutes les opérations de symétrie du groupe.
- 7) Donner les positions générales équivalentes.

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.EL JADIDA
LE PRESIDENT

PARTIE B (RADIOCRISTALLOGRAPHIE)

- 1) Qu'elles sont les différents domaines d'applications des rayons X ?
- 2) Pourquoi la diffraction X indique toujours la présence d'un centre de symétrie même pour les structures non centrosymétriques ?
- 3) Pour un mode de réseau C (face C centrée),
 - a. Donner les coordonnées réduites générales
 - b. Donner l'expression du facteur de structure F_{hkl}
 - c. Déterminer la condition d'extinction.
- 4) Pour un composé cristallisant dans le système cubique avec $a = 3,5 \text{ \AA}$, la diffraction des RX par la famille $(1\ 1\ 1)$ est observée à un angle $2\theta = 44,80^\circ$
 - a. Calculer la distance réticulaire d_{111}
 - b. Calculer la longueur d'onde λ des rayons X utilisés.

Epreuve de cristallographie et radiocristallographie
Module Chimie Minérale 2, Filières S.M.C. 4
Durée : 1h30mn - Documents non autorisés

PARTIE A (CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE)

Sachant qu'un groupe d'espace admet les positions générales équivalentes suivantes :

$$(x,y,z) ; (\bar{x}, \bar{y}, z) ; (x, \bar{y}, z+1/2) ; (\bar{x}, y, z+1/2) ; \\ (x+1/2, y+1/2, z) ; (\bar{x}+1/2, \bar{y}+1/2, z) ; (x+1/2, \bar{y}+1/2, z+1/2) ; (\bar{x}+1/2, y+1/2, z+1/2)$$

- 1 - Trouver les éléments de symétrie qui relient les quatre premières positions.
- 2 - Quelle est la classe de symétrie correspondante ?
- 3 - S'agit-il d'une classe holoèdre ou mérièdre. Justifier votre réponse en calculant le degré de symétrie ?
- 4 - A quel système cristallin peut-on attribuer cette classe de symétrie ?
- 5 - Quel est le mode du réseau ?
- 6 - En déduire le symbole de ce groupe d'espace
- 7 - Tracer la projection de ce groupe dans le plan (xoy) en représentant tous les éléments de symétrie de ce groupe.

PARTIE B (RADIOCRISTALLOGRAPHIE)

- 1 - Quelle est la différence entre un rayonnement X dur et mou ? Lequel est utilisé pour la diffraction X ?
- 2 - Quelle est la condition pour qu'une famille de plan (h k l) diffracte les rayons X ?
- 3 - Pour une maille l'amplitude du rayonnement X diffracté s'écrit sous la forme :

$$A^{\text{maille}} = A^e \cdot \sum_{j=1}^n f_{aj} e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Que représentent les termes A^e , f_{aj}

- 4 - Soit un composé cristallisant dans le système cubique avec le mode de réseau F.
 - a - Donner les coordonnées réduites des positions générales
 - b - Donner l'expression du facteur de structure pour la famille réticulaire (h k l).
 - c - Calculer le facteur de structure pour la famille (1 2 1). Que peut-on conclure ?
- 3 - Sachant que la raie de diffraction de la famille (1 1 1) est enregistrée à $2\theta = 28,1^\circ$
 - a - Calculer la distance réticulaire pour cette famille.
 - b - Calculer le paramètre a de la maille.

Données :

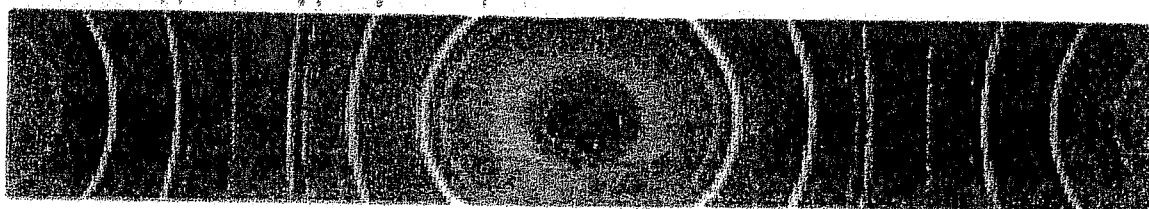
$$\lambda_{RX} = 1,5405 \text{ \AA}$$

EXAMEN DE CRISTALLOGRAPHIE :

1) Donner les projections stéréographiques des points (x, y, z) liés par la symétrie, dans les classes suivantes : 2, m, 3/m et 6.

2) Le groupe spatial d'un cristal orthorhombique conduit aux coordonnées suivantes d'un point en position générale : x, y, z ; -x, y, z ; x, -y, z + 1/2 ; -x, -y, z + 1/2
à l'aide d'une projection sur le plan (001) déduire la nature de l'axe binaire [001] et des miroirs (100) et (010).

3) L'étude cristallographique du composé MgO par la méthode de Debye- Scherrer est représentée par la figure suivante



a) Déterminer le paramètre cristallographique a et le mode de réseau de MgO sachant qu' il est cubique.

b) Démontrer que l' intensité diffractée $I_{hkl} = F_{hkl}^2 \cdot \rho \cdot [(1+\cos^2 2\theta)/\sin^2 \theta \cos \theta]$,
a pour expressions pour les plans (111) et (200)

$$I_{111} = 16(f_{O^{2-}} - f_{Mg^{2+}})^2 \cdot 8 \cdot [(1+\cos^2 2\theta_{111})/\sin^2 \theta_{111} \cos \theta_{111}] \quad \text{et}$$

$$I_{200} = 16(f_{O^{2-}} + f_{Mg^{2+}})^2 \cdot 6 \cdot [(1+\cos^2 2\theta_{200})/\sin^2 \theta_{200} \cos \theta_{200}]$$

c) Recopier et compléter le tableau suivant

hkl	L(mm) mesurée	θ	$\sin \theta / \lambda$	$f_{Mg^{2+}}$	$f_{O^{2-}}$	$ F_{hkl} $	I_{hkl}	$I/I_0 \times 100$
111				8.64	5.64			
200				8.256	4.865			

Données :

Rayon de la chambre de Debye-Scherrer : $R = (180/2\pi) \text{ mm}$ Radiation $\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$

L'intensité de diffraction est donnée par L'expression suivante :

$$I_{hkl} = F_{hkl}^2 \cdot \rho \cdot [(1+\cos^2 2\theta)/\sin^2 \theta \cos \theta]$$

ρ : Multiplicité ; pour le plan (111) $\rho = 8$ et pour le plan (200) $\rho = 6$.

$(1+\cos^2 2\theta)/\sin^2 \theta \cos \theta$ = Facteur de Lorentz polarisation.

F_{hkl} = facteur de structure = $\sum_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$.

f_j = facteur de diffusion atomique = $[4\pi^2 (r)] [(\sin 4\pi r \sin$

CLUB NAJAL
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRESIDENT

EPREUVE DE L'ELEMENT DE MODULE
CRISTALLOGRAPHIE
4^{ème} SEMESTRE
(Durée : 45mn)

Documents interdits

On considère le groupe d'espace $Amm2$.

1 – Quels sont : le mode de réseau (à expliciter), le groupe ponctuel, de Laue, le système cristallin et les paramètres correspondants à ce groupe d'espace.

2 – Faire la projection sur le plan (x O y) de ce groupe d'espace en représentant tous les éléments de symétrie. Figurer sur la même figure toutes les positions équivalentes à partir d'une position d'ordre générale x y z. et même celles dues au mode de réseau A.

3 – Schématiser tous les autres éléments de symétries régénérés par les éléments de symétrie de départ.

4 – Préciser les coordonnées des positions particulières possibles.

EXAMEN DE CRISTALLOGRAPHIE

I) On dispose de quatre anticathodes : Cuivre, Cobalt, Molybdène, Fer et on veut étudier par la diffraction des rayons X un cristal de Fer, sans exciter le rayonnement de fluorescence K(1,745Å).

Quelles sont les anticathodes qu'on doit utiliser ?

$$\lambda_{K\alpha}(Fe) = 1.932 \text{ Å}$$

$$\lambda_{K\alpha}(Co) = 1.79 \text{ Å}$$

$$\lambda_{K\alpha}(Mo) = 0.71 \text{ Å}$$

II) L'étude cristallographique par RX de KCl ($\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ Å}$) a donné les résultats suivants :

2θ	28.3	40.5	50.2	58.6	66.4	73.7	87.6	94.5
d_{hkl}	3.15	2.22	1.815	1.573	1.40	1.284	1.112	1.048
hkl	100	110	111	200	210	211	220	221

a) Déterminer le mode de réseau de KCl en tenant compte que K^+ et Cl^- sont isoelectroniques.

b) Déterminer le paramètre cristallographique a sachant que KCl est cubique

Données : tableau donnant les valeurs $(d_1/d_n)^2$ dans le système cubique « simple ».

	$(d_1/d_n)^2$						
P	1	2	3	4	5	6	8
I	1	2	3	4	5	6	7
F	1	4/3	8/3	11/3	12/3	16/3	19/3

III) L'étude structurale de L'oxyde de Titane TiO_2 variété α a montré qu'il est de symétrie $P4_2/mnm$ et que les positions atomiques occupées par les ions Ti^{4+} et O^{2-} sont :

$$Ti^{4+} (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 1/2) \quad O^{2-} : \pm(u, u, 0) ; \pm(1/2 + u, 1/2 - u, 1/2) \quad \text{Avec } u = 0,361$$

1) Démontrer que le facteur de structure $F_{(hkl)} = \sum f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$ a pour expressions pour les plans (110) et (200).

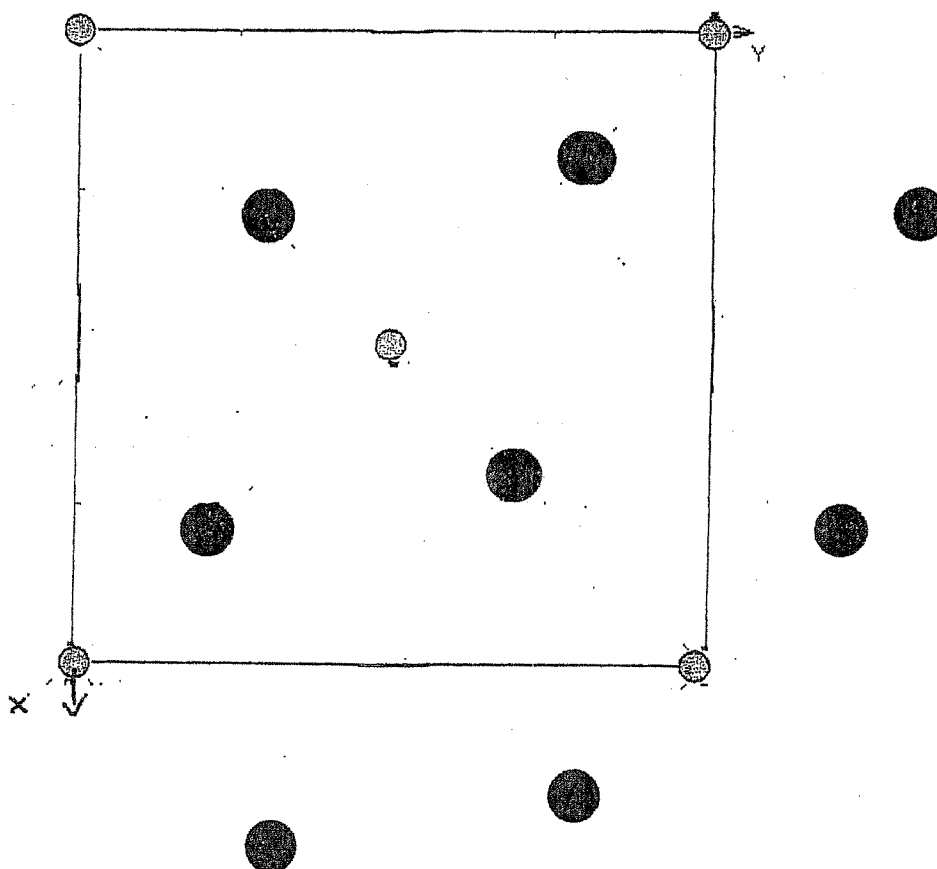
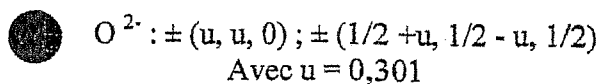
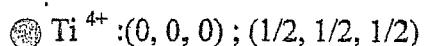
$$F_{(110)} = 2fTi^{4+} + 2fo^{2-} (\cos 4\pi u + 1) = 2[fTi^{4+} + fo^{2-}(X+1)] \quad \text{et}$$

$$F_{(200)} = 2fTi^{4+} + 2fo^{2-} (\cos 4\pi u) = 2[fTi^{4+} + 2Xfo^{2-}] \quad \text{Avec } X = \cos 4\pi u$$

2) le rapport des facteurs de structure $F_{(110)} / F_{(200)}$ étant égal à 3. Déterminer les deux valeurs mathématiquement possibles de la coordonnée fractionnaire u définissant la position de l'oxygène, sachant que les facteurs de diffusion des ions Ti^{4+} et O^{2-} valent respectivement 14 et 5.2 pour la réflexion 200 et 17.7 et 6.5 pour la réflexion 110.

3) Déterminer la classe de symétrie et le système cristallin de L'oxyde de Titane variété α .

4) Représenter les éléments de symétrie 4_2 , m et n sur la projection (001) de la structure.



5) Calculer la distance Ti-O, des ions situés dans le plan (xoy), correspondant à chacune des deux solutions calculées à la question N° 2.

6) Sachant que $r(\text{Ti}^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$ et $r(\text{O}^{2-}) = 1.36 \text{ \AA}$, confirmer que la vraie valeur de la coordonnée fractionnaire définissant la position de l'oxygène est $u=0,301$

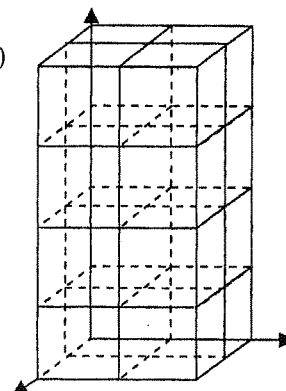
I. A Basse température LiInO_2 cristallise dans le système quadratique et son mode est centré.

Les paramètres de la maille sont les suivants : $a = 4.136 \text{ \AA}$ et $c = 9.37 \text{ \AA}$.

Les positions ioniques sont : In^{3+} : (0, 0, 0); (0, 1/2, 1/4);

Li^+ : (0, 0, 1/2); (0, 1/2, 3/4); O^{2-} : (0, 0, 1/4); (0, 0, 3/4); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 0, 0)

- 1) Représenter la structure LiInO_2 basse température.
- 2) Déterminer le nombre de groupement formulaire par maille.
- 3) Quelles sont les coordinences des ions In^{3+} , Li^+ et O^{2-} ?
- 4) A quel type structural peut-on rattacher LiInO_2 ?
- 5) A plus haute température, les ions In^{3+} et Li^+ se distribuent d'une façon statistique (aléatoire) dans la maille.
 - a) Quel est le réseau de Bravais de cette phase ?
 - b) A quelle structure connue ressemble LiInO_2 désordonnée ?



II. Selon la taille des cations, les oxydes M_2O_3 cristallisent suivant différentes structures, alors que l'oxyde M_3O_4 cristallise dans une structure spinelle. Pour les cations de petites tailles, les familles de structures corindon-ilménite et celle des spinelles lacunaires sont stabilisées.

- 1) La structure corindon type Al_2O_3 dérive de celle de NiAs et dont le paramètre c' de sa maille est tel que $2c' = 3c$ (c étant le paramètre de la maille de NiAs).
 - a) Schématisez la maille de Al_2O_3 en présentant que les plans métalliques.
 - b) Quelle est la coordinence de Al^{3+} en précisant le taux de remplissage de ces sites.
 - c) Suivant quel axe sont ordonnées les lacunes présentes et quelle est par conséquent la nouvelle symétrie obtenue, comparez la avec celle de NiAs .
- 2) La structure ilménite type FeTiO_3 stabilisant le fer ferrique Fe^{2+} et un cation tétravalent Ti^{4+} .
 - a) Précisez le type de la substitution opérée à partir de Al_2O_3 en donnant cette réaction de substitution et la solution solide obtenue en fonction de x ($0 \leq x \leq 1$).
 - b) Schématisez la maille de FeTiO_3 en présentant que les plans métalliques (successivement un plan Fe^{2+} , un plan Ti^{4+}).
 - c) Quel serait alors le paramètre c'' de cette maille en fonction de c .
- 3) Un exemple de l'oxyde M_2O_3 est une variété de celle de la rouille : $\text{Fe}_2\text{O}_3(\gamma)$.
 - a) Expliquer pourquoi on considère $\text{Fe}_2\text{O}_3(\gamma)$ comme une spinelle lacunaire en donnant la réaction de son obtention par oxydation à partir de la magnétite Fe_3O_4 .
 - b) Établir alors la formule brute de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\gamma)$ sous la forme AB_2O_4 contenant des lacunes.
- 4) Le composé M_3O_4 est supposé cristalliser dans une structure spinelle.
 - a) Donner sa formule en spinelle directe et en spinelle inverse et expliquer dans quel cas la magnétite Fe_3O_4 est alors ferrimagnétique en donnant son moment magnétique.
 - b) Sachant que O^{2-} forment un empilement CFC, situer les ions M^{2+} et M^{3+} sous sa projection suivant le plan (001).
 - c) Donner une deuxième façon pour classer les spinelles.
 - d) Quels sont les facteurs qui règlent la position de M^{2+} et M^{3+} dans la structure spinelle.

Bonne Chance ***** Bon Courage

Données : $[r_{\text{Al}^{3+}}]_6 = 0.53 \text{ \AA}$; $[r_{\text{Al}^{3+}}]_4 = 0.39 \text{ \AA}$; $[r_{\text{Fe}^{2+}}]_6 = 0.74 \text{ \AA}$; $[r_{\text{Ti}^{4+}}]_6 = 0.68 \text{ \AA}$; $a = 3.96 \text{ \AA}$; $c = 5.35 \text{ \AA}$;
 $N = 6,02 \cdot 10^{23}$; $M(\text{Fe}^{3+}) = 55.8450 \text{ g/mol}$; $Z(\text{Fe}) = 26$; $r(\text{Fe}^{2+}) = 0.75 \text{ \AA}$; $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.69 \text{ \AA}$; $r(\text{Fe}^{2+}) = 0.75 \text{ \AA}$.

SMC3
ELEMENT DE MODULE : CRISTALLOCHIMIE
SESSION DE RATTRAPAGE
DUREE 2H00

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

On se propose d'étudier des structures ioniques ou covalentes qui dérivent d'un empilement compact type hexagonal de paramètres $a_H = 4,55 \text{ \AA}$ $c_H = 7,42 \text{ \AA}$. On appelle **B** les atomes constituant l'empilement **HC** et **A** les atomes pouvant occuper les sites octaédriques.

Selon le taux de remplissage des sites octaédriques on distingue :

A- Remplissage de la totalité des sites octaédriques

- 1- Quelle est la formule et quel est le nom de ce type de structure. Préciser s'il s'agit d'une liaison ionique ou covalente en justifiant votre réponse.
- 2- Donner les coordonnées réduites en prenant l'origine sur l'atome B.
- 3- Dessiner la projection la maille dans le plan (ab). (on se limitera au 1/3 de la maille hexagonale).
- 4- Donner la coordinance des atomes A et B. Justifier votre réponse.
- 5- Donner le réseau de Bravais des atomes A et des atomes B.

B- Remplissage de la moitié des sites octaédriques

- 1- La formule de ce type de structure est AB_2 , donner le nom de cette structure et préciser s'il s'agit d'une liaison ionique ou covalente.
- 2- Dessiner la maille en perspective en prenant l'origine sur l'atome A.
- 3- Donner les coordonnées réduites.
- 4- Donner le nombre de motif par pseudo maille.
- 5- Trouver la coordinance des atomes A et B.

C- Remplissage de 2/3 des sites octaédriques

- 1- Dans ce cas le type de structure est le corindon, donner sa formule et citer un exemple de composé qui présente ce type structural.
- 2- Tracer la maille en perspective en prenant l'origine sur un cation (on se limitera au 1/3 de la maille hexagonale).
- 3- Trouver le nombre de motif par pseudo maille.
- 4- Trouver la coordinance des ions.
- 5- Déterminer les nouveaux paramètres a' et c' de la maille en fonction de a_H et c_H .

D- Remplissage de 1/3 des sites octaédriques

- 1- Le composé iodure de bismuth de formule BiI_3 cristallise dans ce type de structure sachant que les ions I^- occupent les positions de l'HC et les ions Bi^{3+} occupent le 1/3 des sites octaédriques ; représenter la maille en perspective.
- 2- Quelle est la coordinance des différents ions.
- 3- Déterminer le nombre de motif par pseudo maille.
- 4- Les paramètres de la maille a'' et c'' diffèrent-ils de ceux obtenus dans la partie C. Justifier votre réponse.

CLUB NAJAH
UNIVERSITE CHOVAIB DOUKKALI
LE PRESIDENT

I. LE COMPOSE Fe_3O_4

Le composé Fe_3O_4 , appelé couramment magnétite vue ses propriétés magnétiques remarquables liées à sa structure cristalline. Elle cristallise dans une structure spinelle inverse dont la maille est représentée par la figure 1.

1. Ecrire la formule développée de Fe_3O_4 en précisant la répartition des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les sites du réseau.
2. Placer ces ions sur le schéma de la structure, en complétant la maille ci-jointe.
3. Préciser la coordinence de chacun des ions, le nombre de motif par maille. En déduire le mode de réseau.
4. On substitue l'oxygène par le fluor pour obtenir une magnétite oxyfluoré, $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$. Cette substitution entraîne une diminution des charges anioniques qui va être compensée par les charges cationiques.
 - a). Donner la formule développée de $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$, en faisant apparaître les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .
 - b). Donner les deux distributions possibles.

II. LE CUPRATE DE BISMUTE

Le cuprate de bismuth : $\text{Bi}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z\text{Cu}_r\text{O}_t$ présente la structure ci-dessous (Figure 2).
Déterminer :

1. Le système cristallin correspondant.
2. La coordinence de chacun des ions.
3. Sachant que le nombre de motif/maille est égal à 1, déterminer la formule du cuprate.
4. En analysant la structure sachant que $c=37.1 \text{ \AA}$; $a = 5.41 \text{ \AA}$ et $b= 5.42$, proposer un type structural pour $\text{Bi}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z\text{Cu}_r\text{O}_t$.
5. Donner les coordonnées réduites de chacun des ions présents.
6. Donner la projection de cette structure sur le plan réticulaire (001).

III. BRONZE QUADRATIQUE

En analysant La structure de la phase $\text{Bi}_x\text{La}_y\text{Ti}_z\text{O}_t$ de la famille représentée par la Figure 3, déterminez :

1. La formule exacte du composé.
2. La coordinence de chacun des ions.
3. Sachant que cette structure dérive d'un type structural connu par juxtaposition de 4 cubes, préciser ce type structural et la manière dont dérive cette structure.
4. Donner les coordonnées réduites de chacun des ions présents.
5. Donner la projection de cette structure sur le plan réticulaire (001).

Bonne Chance ***** Bon Courage

FILIERE SMC3
EXAMEN DE L'ELEMENT DE MODULE
CRISTALLOCHIMIE

La majorité des composés fluorés présentent un caractère ionique à cause de la forte électronégativité du fluor. Les fluorures ioniques possèdent des structures semblables aux oxydes. On se propose d'étudier la structure ionique de certains fluorures :

A- Le fluorure d'aluminium : AlF_3

Le composé AlF_3 cristallise dans le système cubique. Il possède la structure type ReO_3 :

- 1- Décrire la structure.
- 2- Dessiner la maille en perspective et tracer sa projection dans le plan (a,b).
- 3- Donner le nombre de groupement formulaire.
- 4- Donner la coordinance des ions Al^{3+} et F^- .

B- Le fluorure de césium et de fer : $CsFeF_3$

La structure de ce fluorure dérive de celle de ReO_3 (décrite dans la partie A) dans laquelle les ions Fe^{2+} remplacent les ions Re^{6+} , les ions F^- remplacent les ions O^{2-} et les ions Cs^+ occupent le centre de la maille.

- 1- A quel type structural connu peut on rattacher cette structure ?
- 2- Dessiner la maille en perspective en prenant l'origine sur le cation Cs^+ .
- 3- Donner les coordonnées réduites de tous les ions.
- 4- Trouver la coordinance des cations et de l'anion.
- 5- Trouver la condition de Goldschmidt qui règle la géométrie de la structure.

C- Les fluorures mixtes de formule générale A_2NMF_6

Il existe des fluorures de formule générale A_2NMF_6 avec A et N sont des cations monovalents et M est un cation trivalent. Ces phases peuvent être décrites comme une double pérovskite ordonnée selon une seule direction $a' = 2a_{\text{perovskite}}$. L'ordre est tel que l'élément B dans la formule ABO_3 va être remplacé alternativement par les éléments N et M de la formule A_2NMF_6 .

- 1- Trouver en tenant compte des rayons ioniques de A, N et M deux composés qui peuvent présenter ce type de structure.
- 2- Quel type de déformation obtient-on dans la phase ordonnée ?
- 3- Représenter en perspective cette structure.
- 4- Donner les coordonnées réduites des différents ions.
- 5- Déterminer les paramètres de la maille de la phase A_2NMF_6 ordonnée.
- 6- Retrouver l'expression du facteur de tolérance :

$$t = \frac{(rA^{++} + rF^{-})\sqrt{2}}{(rN^{+} + rM^{3+} + 2rF^{-})}$$

Données :

Ions	Cs^+	Li^+	Na^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Ga^{3+}	La^{3+}	Al^{3+}	Ti^{4+}	O^{2-}	F^-
r(Å)	1,7	0,68	0,97	1,6	1,35	0,61	0,62	1,16	0,50	0,605	1,4	1,36

$a_{\text{perovskite}} = 4,08 \text{ Å}$

MODULE : CHIMIE MINERALE
ELEMENT DE MODULE : CRISTALLOCHIMIE

Pr. K. Benkhouja

Selon la taille des cations, les oxydes M_2O_3 cristallisent suivant différentes structures alors que l'oxyde M_3O_4 cristallise dans une structure spinelle.

I) Concernant les oxydes M_2O_3 et pour les petites tailles des cations, les familles de structures corindon-ilménite et celle des spinelles lacunaires sont stabilisées.

- 1) La structure corindon type Al_2O_3 dérive de celle de NiAs et dont le paramètre c' de sa maille est tel que $2c' = 3c$ (c étant le paramètre de la maille de NiAs).
 - a) Schématisez la maille de Al_2O_3 en présentant que les plans métalliques.
 - b) Quelle est la coordinence de Al^{3+} en précisant le taux de remplissage de ces sites.
 - c) Suivant quel axe sont ordonnées les lacunes présentes et quelle est par conséquent la nouvelle symétrie obtenue, comparez la avec celle de NiAs.
- 2) La structure ilménite type $FeTiO_3$ stabilisant le fer ferrique Fe^{2+} et un cation tétravalent Ti^{4+} .
 - a) Précisez le type de la substitution opérée à partir de Al_2O_3 en donnant cette réaction de substitution et la solution solide obtenue en fonction de x ($0 \leq x \leq 1$)
 - b) Schématisez la maille de $FeTiO_3$ en présentant que les plans métalliques (successivement un plan Fe^{2+} , un plan Ti^{4+}).
 - c) Quel serait alors le paramètre c'' de cette maille en fonction de c .
- 3) Un exemple de l'oxyde M_2O_3 est une variété de celle de la rouille : $Fe_2O_3(\gamma)$.
 - a) Expliquer pourquoi on considère $Fe_2O_3(\gamma)$ comme un spinelle lacunaire en donnant la réaction de son obtention par oxydation à partir de la magnétite Fe_3O_4 .
 - b) Etablir alors la formule brute de $Fe_2O_3(\gamma)$ sous la forme AB_2O_4 contenant des lacunes.

II) Le composé M_3O_4 est supposé cristalliser dans une structure spinelle.

- 1) Donner sa formule en spinelle directe et en spinelle inverse et expliquer dans quel cas la magnétite Fe_3O_4 est alors ferrimagnétique en donnant son moment magnétique.
- 2) Sachant que O^{2-} forment un empilement CFC, situer les ions M^{2+} et M^{3+} sous sa représentation de spinelle directe MM_2O_4 de paramètre $a = a(\text{spinelle})/2$ en donnant sa projection suivant le plan (001).
- 3) Donner une deuxième façon pour classer les spinelles.
- 4) Quels sont les facteurs qui règlent la position de M^{2+} et M^{3+} dans la structure spinelle.

Données : Rayon ionique de Al^{3+} dans un site Octaédrique: $[r_{Al^{3+}}]_6 = 0.53(\text{\AA})$;
Rayon ionique de Al^{3+} dans un site Tétraédrique: $[r_{Al^{3+}}]_4 = 0.39(\text{\AA})$;
 $[r_{Fe^{2+}}]_6 = 0.74(\text{\AA})$; $[r_{Ti^{4+}}]_6 = 0.68(\text{\AA})$; $r(Fe^{3+}) = 0.69(\text{\AA})$;
 $M(Fe^{3+}) = 55.845(\text{g/mol})$; $Z(Fe) = 26$;
 $(Al^{3+}) : 1s^2s^2p^6$, $N = 6,02.10^{23}$;

Bonne Chance ***** Bon courage

EPREUVE SUR LA CRISTALLOCHIMIE

Pr. K. Benkhrouja

.....
Selon la taille des cations, les oxydes M_2O_3 cristallisent suivant différentes structures.

I) Pour les petites tailles des cations, les familles de structures corindon-ilménite et celle des spinelles lacunaires sont stabilisées.

1) La structure corindon type Al_2O_3 dérive de celle de $NiAs$ et dont le paramètre c' de sa maille est tel que $2c' = 3c$ (c étant le paramètre de la maille de $NiAs$).

- Schématisez la maille de Al_2O_3 en présentant que les plans métalliques.
- Quelle est la coordinence de Al^{3+} en précisant le taux de remplissage de ces sites.
- Suivant quel axe sont ordonnées les lacunes présentes et quelle est par conséquent la nouvelle symétrie obtenue, comparez la avec celle de $NiAs$.

2) La structure ilménite type $FeTiO_3$ stabilisant le fer ferrique Fe^{2+} et un cation tétravalent Ti^{4+} .

- Précisez le type de la substitution opérée à partir de Al_2O_3 en donnant cette réaction de substitution et la solution solide obtenue en fonction de x ($0 \leq x \leq 1$)
- Schématisez la maille de $FeTiO_3$ en présentant que les plans métalliques (successivement un plan Fe^{2+} , un plan Ti^{4+}).
- Quel serait alors le paramètre c'' de cette maille en fonction de c .

3) La structure spinelle lacunaire type $Fe_2O_3(\gamma)$.

- Sans décrire cette structure, écrivez la formule de cet oxyde en faisant apparaître les cations dans différents sites de la structure spinelle.
- Quelle est la formulation de la solution solide continue entre les spinelles directes $Co(Al_2)O_4$ ($a_{Co(Al_2)O_4} = 8.11(\text{\AA})$) et $Zn(Al_2)O_4$ ($a_{Zn(Al_2)O_4} = 8.08(\text{\AA})$) obtenus par réactions respectives de Al_2O_3 sur CoO et ZnO
- Si la loi de VEGARD était suivie quelle est la composition correspondant à un paramètre $a = 8.095(\text{\AA})$.
- Tracez l'évolution du moment magnétique μ_s en fonction de x ($0 \leq x \leq 1$) dans cette solution solide.

II) Pour les gros cations tels que les terres rares, la structure de l'oxyde M_2O_3 dérive de celle de la structure Fluorine CaF_2 .

- Explicitiez ce cas dans l'oxyde de praséodyme Pr_2O_3 par une réaction chimique faisant apparaître un pourcentage de 25% de lacunes anioniques et déduire alors comment peut-on considérer la structure de Pr_2O_3 .
- Ces défauts sont-ils de type Schottky ou Frenkel ? Expliquez.
- Sachant que ces défauts sont ordonnés suivant les axes cristallographiques $[110]$ et $[111]$; expliquez comment la technique de diffraction des rayons X peut déceler cet ordre.
- Quelles conséquences traduirait cet ordre sur soit le paramètre a_f de la structure Fluorine soit sur sa symétrie cubique.

Données : Rayon ionique de Al^{3+} dans un site Octaédrique: $[r_{Al^{3+}}]_6 = 0.53(\text{\AA})$;
Rayon ionique de Al^{3+} dans un site Tétraédrique: $[r_{Al^{3+}}]_4 = 0.39(\text{\AA})$; $[r_{Fe^{2+}}]_6 = 0.74(\text{\AA})$;
 $[r_{Ti^{4+}}]_6 = 0.68(\text{\AA})$; $[r_{Pr^{3+}}]_6 = 1.06(\text{\AA})$; (Al^{3+}) : $1s^2 2s^2 2p^6$; (Co^{2+}) : $3d^7$; (Zn^{2+}) : $3d^{10}$
